Л. М. БЛЮМЕН

ГЛАЗУРИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ
ПО СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ
МОСКВА — 1954

АННОТАЦИЯ

В книге излагаются физико-химические основы получения глазурных покрытий и принцип их подбора для различных керамических материалов. Особое внимание уделяется природе напряжений, возникающих в глазури, процессам, протекающим в промежуточном слое, влиянию глазурного покрытия на механическую прочность и термическую стойкость изделий. Кроме того, в книге рассматриваются причины отдельных дефектов глазурей, способы их предупреждения и устранения.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников керамической промышленности.

Посвящается
светлой памяти основоположника
технической петрографии в нашей стране
академика
Дмитрия Степановича БЕЛЯНКИНА

Глава I

ГЛАЗУРЬ КАК СТЕКЛООБРАЗНОЕ ВЕЩЕСТВО

1. ВВЕДЕНИЕ

Основоположником учения о стеклообразном состоянии вещества является М. В. Ломоносов, который впервые осветил этот вопрос в «Курсе истинной физической химии».

Дальнейшим развитием этого учения мы обязаны Д. И. Менделееву. В своем труде «Стеклянное производство» он излагает теорию стеклообразного состояния, которая и послужила основой для наших представлений о стекле. Большой вклад в науку о строении стекла внесли советские ученые А. А. Лебедев, И. В. Гребенщиков, О. К. Ботвинкин, Н. А. Шишаков, Е. А. Порай-Кошиц и др.

Работы наших ученых опровергают старую, считавшуюся классической, теорию Г. Таммана, рассматривавшего стекло, как переохлажденную жидкость с абсолютно хаотическим расположением частиц. При низкой температуре вязкость стекла так сильно увеличивается, что сообщает ему видимую неподвижность — твердость в механическом смысле. Стекло, таким образом, приобретает некоторые свойства истиннотвердых веществ, как, например, хрупкость. Но, в основном, стекло и при низкой температуре остается веществом аморфноподобным, отличающимся от кристалла отсутствием правильной ориентировки молекул (пространственной решетки), физической анизотропности и определенных точек плавления.

Изотропность стекла и обусловливает тождественность его физических свойств во всех направлениях. Кроме того, стеклу не свойственны все те явления, которые характерны для перехода из твердого состояния в жидкое и обратно, — определенная температура плавления и резкие скачки величин вязкости и теплоемкости. Сильные колебания в значениях некоторых свойств стекла, как, например, коэффициента термического расширения, теплоемкости, теплопроводности и диэлектрической проницаемости, проявляются лишь в так называемом аномальном участке (интервале размягчения). Однако эти колебания не связаны с какой-либо точкой на температурной кривой.

Глазурь, нанесенная на керамическую основу, претерпевает в результате пирохимических реакций ряд изменений в химическом составе и строении, особенно в плоскостях контакта с черепком (см. гл. IV); наружный тонкий слой глазури при этом сохраняет строение стекла. Однако от промышленного стекла глазурь отличается степенью гомогенности. Стекло можно считать практически гомогенным, глазурь же, в зависимости от состава, температуры и продолжительности обжига глазурованных изделий, может содержать в себе большее или меньшее количество газовых включений, кристаллов непрореагировавшего кварца и минералогических новообразований.

В основном же глазурь представляет собой стекло и обладает всеми присущими последнему свойствами. Подобно стеклу, глазурь при относительно высокой температуре плавится, приобретает бо̀льшую или меньшую подвижность, обусловленную вязкостью расплава, зависящую, в свою очередь, от химического состава глазури.

В связи с тем, что глазури образуются из расплавленной шихты, следует кратко остановиться на вопросах, связанных с растворами и сплавами.

2. ОСНОВНЫЕ НАЧАЛА ТЕОРИИ РАСТВОРОВ И СПЛАВОВ

По состоянию, в котором находятся отдельные составные части смеси по отношению друг к другу, следует различать механические и физические смеси. Первые характеризуются тем, что отделить их составные части (компоненты) друг от друга можно более или менее легко при помощи седиментации, растворения одного из компонентов смеси, центрифугирования составных частей эмульсии и т. д. К ним относятся обычные механические смеси, суспензии и коллоидные растворы.

К физическим смесям относятся системы, в которых молекулы одного компонента диффундируют в межмолекулярные поры другого компонента с образованием совершенно однородной смеси, имеющей во всех своих частях один и тот же состав, причем отдельные части смеси неразличимы даже под ультрамикроскопом. К ним относятся истинные растворы и сплавы. Такая тесная связь между твердыми веществами возможна только тогда, когда отдельным их молекулам или группам молекул сообщена подвижность, которая достигается нагревом смеси до более или менее высокой температуры, в зависимости от физической и химической природы ее составных частей.

Силикатный расплав (глазурь) представляет собой при высокой температуре насыщенный раствор кремнезема в силикатах; при охлаждении начинает выделять кристаллы избыточного компонента. Этим и объясняется явление расстекловывания глазури.

3. ПЛАВЛЕНИЕ ОДНОРОДНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ И СТЕКЛООБРАЗНОГО ВЕЩЕСТВА

На рис. 1, 2 и 3 представлены кривые, схематически иллюстрирующие процесс нормального плавления и отвердевания химически однородного, истиннотвердого вещества и вещества стеклообразного. Анализируя кривую рис. 1, мы видим, что при постепенном нагревании температура растет плавно, почти по прямой ab, в точке b (точка плавления) линия получает перелом и идет параллельно оси абсцисс до точки c. Это означает, что в точке b вещество начинает плавиться, и пока оно не расплавится и полностью не перейдет в жидкость, температура не повышается. Этот период на рис. 1 выражается отрезком bc. Точка c указывает, что вещество полностью превратилось в жидкость, после чего температура вновь начинает повышаться, что представляется на рисунке плавно подымающейся линией cd.

Отвердевание происходит по той же кривой, но в обратном направлении. Иногда процесс кристаллизации проходит несколько иначе (рис. 2). Так, например, если расплавленное вещество осторожно охлаждать, то удается понизить его температуру ниже нормальной точки кристаллизации, причем оно продолжает оставаться жидким. Однако такое состояние крайне неустойчиво: часто бывает достаточно простого встряхивания, чтобы началась кристаллизация. При этом начинает выделяться теплота кристаллизации, обусловливающая повышение температуры до нормальной точки плавления (кристаллизации) данного вещества; эта температура сохраняется без изменений, пока жидкая фаза не перейдет в твердую.

Эта склонность к переохлаждению свойственна некоторым жидкостям и, особенно, силикатным расплавам (стеклам). Однако представление о стеклах, как о простых переохлажденных жидкостях, не исчерпывает природы стеклообразного состояния.

В то время как переход кристаллического вещества в состояние расплава сопровождается нарушением плавности температурной кривой, для стекла эта температурная кривая плавления (застывания) имеет совершенно плавный ход (рис. 3).

Переход стекла из подвижного состояния в неподвижное осуществляется постепенно — через состояние пластичности. Подобно твердым растворам, для стекла (глазури) характерно отсутствие определенной температуры плавления, свойственной индивидуальному химическому соединению (истиннотвердому кристаллическому веществу).

На приведенных выше кривых схематически показан процесс плавления (отвердевания) однородного вещества. Процессы плавления более сложных многокомпонентных систем, к которым относятся глазури и стекло, пока еще не изучены. Явления же, имеющие место при плавлении и затвердевании двойных или тройных систем, дают только общее представление о сложных процессах,

протекающих в многокомпонентных системах. Ограниченный объем этой книги не позволяет на них останавливаться. Эти вопросы освещены в книгах, относящихся к физической химии силикатов. Ниже приводится только схематическое изложение тех

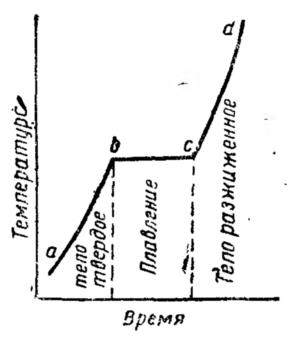


Рис. 1. Кривая нормального плавления твердого вещества.

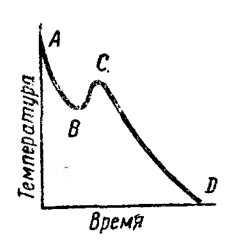


Рис. 2. Кривая кристаллизации из переохлажденной жидкости.

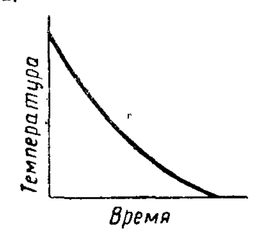


Рис. 3. Кривая охлаждения стекла.

сложных многообразных процессов, которые протекают при плавлении глазурей на керамическом черепке (политой обжиг). При политом обжиге сырой глазури или при фриттовании (плавлении) глазурной шихты, наряду с реакциями между твердыми составными частями смеси происходит образование ряда эвтектических смесей. Образующийся сплав постепенно растворяет избыточные против эвтектик твердые компоненты смеси, причем количество расплава увеличивается по мере повышения температуры.

Совершенно другим образом происходит плавление фриттованной глазури при политом обжиге. Плавление глазури так же, как и стекла, характеризуется отсутствием какого-либо резкого перехода от твердого состояния в жидкое. Оно проходит через температурный интервал постепенного размягчения, при отсутствии определенной точки плавления.

Способность стекла сохранять в себе запас скрытой теплоты плавления по застывании и обусловливает известное явление, за-

ключающееся в том, что фритта плавится при более низкой температуре, чем сырая глазурь аналогичного состава, в которой для разрушения кристаллического строения отдельных компонентов смеси требуется затрата дополнительного тепла. Эту особенность фриттованной (плавленой) глазури используют на практике в тех случаях, когда желательно, не меняя состава, иметь более легкоплавкую глазурь.

Не останавливаясь на диаграммах равновесия и кривых плавкости отдельных изученных двойных и тройных систем, входящих в состав глазурей, мы отметим лишь роль, которую они играют в отношении выявления плавкости глазурей.

Некоторые системы, например $PbO—SiO_2$ или $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, имеют самостоятельное значение, так как они служат основой для выбора глазурей, соответствующих наиболее легкоплавким эвтектикам. Такая эвтектика в системе $PbO—SiO_2$, соответствующая составу: $PbO—85\%$ и $SiO_2—15\%$, с температурой плавления 716°, может быть использована для изготовления одной из наиболее легкоплавких глазурей, а в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ эвтектика, отвечающая составу: $SiO_2—62\%$, $Al_2O_3—14,75\%$ и $CaO—23,25\%$, с температурой плавления $1170\pm5°$, используется для получения легкоплавких земляных глазурей (см. гл. VII).

Системы $Na_2O—CaO—SiO_2$, $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ и прочие, входя в состав более сложных многокомпонентных систем глазурей, могут быть использованы для выявления действия того или иного окисла на плавкость системы в целом. Не касаясь сложных физико-химических процессов, которые здесь протекают, следует отметить, что в соответствии с основными положениями теории растворов и сплавов отдельные простые системы, входящие в состав более сложных многокомпонентных систем глазурей, приводят к еще более существенному снижению плавкости, так как при этом образуются дополнительные и более сложного состава эвтектики, плавящиеся при более низких температурах. Эти особенности расплавов широко используются в технике производства глазурей (см. гл. VI и VII).

4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛА (ГЛАЗУРИ)

Способность стекла сохранять в себе скрытую теплоту плавления и склонность стекла к переохлаждению обусловливают его термодинамическую неустойчивость при низкой температуре. Поэтому все стекла, как метастабильные системы, склонны к переходу в истинностабильное, действительно устойчивое кристаллическое состояние.

Практически процесс кристаллизации стекол протекает при различных температурах с различной скоростью, в зависимости от вязкости расплава, которая в свою очередь является функцией химического состава.

Г. Тамман установил, что кристаллизация переохлажденной жидкости (органической) обусловливается, главным образом, двумя факторами: 1) способностью к самопроизвольной кристаллизации или так называемой спонтанной способностью, характеризуемой числом кристаллических зародышей, образующихся в единицу времени в единице объема и 2) скоростью кристаллизации, которая характеризуется скоростью роста этих зародышей.

И. Ф. Пономарев [39] экспериментально доказал, что схема Г. Таммана, основанная на наблюдениях над органическими веществами, сохраняет свое значение и для силикатных стекол. Переход силикатного расплава (при его охлаждении) в кристаллическое состояние никогда не происходит одновременно во всей массе: вначале возникают только отдельные очаги кристаллизации в виде отдельных зародышей, которые затем растут и распространяются по всей массе до полного ее закристаллизовывания.

Величина того и другого фактора кристаллизации, в свою очередь, зависит от температуры и вязкости. Эта зависимость между температурой, с одной стороны, и спонтанной способностью, скоростью кристаллизации и вязкостью, с другой, наглядно иллюстрируется кривыми на рис. 4. Наиболее благоприятной

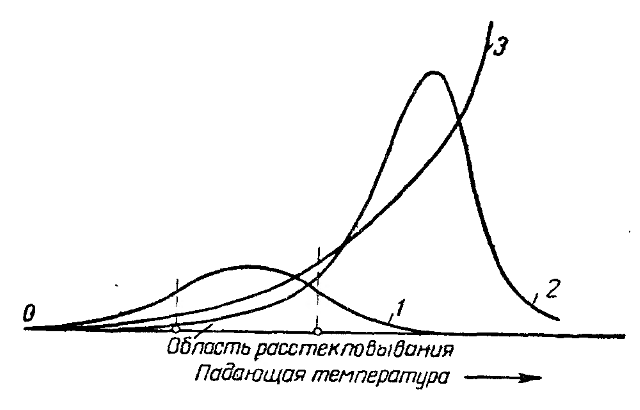


Рис. 4. Зависимость между температурой, скоростью кристаллизации (*1*), спонтанной способностью (*2*) и вязкостью силикатного расплава (*3*).

зоной для кристаллизации является область, где достаточно велика спонтанная способность и скорость кристаллизации приближается к максимуму. При этом состоянии в стекле образуется малое количество зародышей, которые, однако, очень быстро растут и образуют более крупные кристаллы. Из практики известно такое явление: иногда при повторной обработке на огне стекло начинает «зарухать», объясняется это тем, что стекло долгое

время пребывает в зоне температур (около точки размягчения), благоприятных для кристаллизации силикатных расплавов.

Отсюда следует практический вывод, что в тех случаях, когда кристаллизация нежелательна, когда необходимо получить прозрачное стекло (глазурь), сплав надлежит студить быстро (при этом мы быстро проходим благоприятную для кристаллизации зону температур). В случаях, когда, наоборот, желательно искусственно вызвать кристаллизацию, стекло (глазурь) надо охлаждать медленно.

Скорость кристаллизации, как установил Г. В. Вульф [32], связана прямой зависимостью с энергией присоединения частиц к какой-либо грани кристалла; эта энергия, в свою очередь, тем больше, чем больше поверхностное натяжение грани. Изучая процессы образования и роста кристаллов, А. В. Шубников показал [32], что грани, образующие со смежными гранями острые углы, не обладают способностью зарастать. Им же показано, что для фактического наступления кристаллизации расплава недостаточно только наличия термодинамического условия, отмеченного выше. Здесь важно также преодоление внутренних сопротивлений процессу построения кристаллической решетки.

Очень серьезным фактором, способствующим кристаллизации, является диффузия из расплава молекул, служащих для построения кристаллической решетки. Коэффициент же диффузии связан с вязкостью расплава обратной зависимостью.

5. ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКЛА (ГЛАЗУРИ)

Физико-химия стекла как многокомпонентной системы не была до сих пор предметом систематических исследований. Поэтому в области кристаллизации стекол мы располагаем лишь небольшими сериями экспериментов, проводившихся для изучения влияния Al_2O_3 и MgO на кристаллизацию известково-натровых стекол, и отдельными наблюдениями над влиянием некоторых окислов на кристаллизацию.

Как мы увидим ниже, расстекловывание в значительной мере зависит от состава стекла. Стекло кристаллизуется тем сильнее, чем больше щелочно-земельных окислов: CaO, MgO и BaO, и тем слабее, чем больше щелочных окислов: K_2O, Na_2O. Стекло, богатое содержанием SiO_2, также склонно к кристаллизации. Известно, что чисто кварцевое стекло подвержено девитрификации при температуре порядка 1200°, перерождаясь при этом в α-кристобалит.

Остановимся на роли каждого стеклообразующего силиката в отдельности. Например, силикаты натрия кристаллизуются только при очень медленном охлаждении; силикаты калия практически не кристаллизуются, даже при медленном охлаждении; силикаты лития, наоборот, трудно получить в стекловидном состоя-

нии. Склонность к кристаллизации щелочных силикатов падает с увеличением атомного веса металлов. Что касается силикатов двувалентных металлов, то все они, кроме силикатов свинца, легко кристаллизуются при медленном охлаждении. Силикаты свинца очень трудно получить в кристаллическом состоянии, даже при медленном охлаждении.

Эти особенности отдельных силикатов передаются всему силикатному расплаву (глазури).

Так, например, окись бария, по нашим наблюдениям [8] увеличивает кристаллизационную способность глазури (стекла), даже при небольших присадках 5—6%. Подобное влияние BaO наблюдал также В. П. Барзаковский [6] в глазурях для высоковольтного фарфора. Им же установлено, что 5% окиси цинка в той же глазури при тех же условиях почти не проявляют признаков кристаллизации, хотя атомный вес цинка значительно ниже, чем бария. Повышенное же содержание ZnO в глазури приводит к выкристаллизовыванию кристаллов виллемита $2ZnO \cdot SiO_2$, чем и пользуются для получения специальных кристаллических глазурей (см. гл. VII).

Окись бериллия по наблюдениям В. П. Барзаковского резко увеличивает кристаллизационную способность глазури, что вполне согласуется с физическими особенностями бериллия (см. гл. V).

Окислы марганца и железа даже в незначительных количествах (5%) способствуют кристаллизации глазури. Однако в присутствии окислов хрома глазурное покрытие, содержащее даже 7—8% окислов железа и марганца, как показывают наблюдения автора, не проявляет никаких признаков кристаллизации. Полуторные окислы — B_2O_3 и Al_2O_3 — препятствуют процессу кристаллизации стекла, причем по данным И. И. Китайгородского [31], такое действие оказывает Al_2O_3 только в определенных границах. В. П. Барзаковский [6], изучая влияние отдельных окислов на кристаллизационную способность глазури, также установил, что B_2O_3 затрудняет кристаллизацию, а глинозем в каолине увеличивает склонность глазури к кристаллизации, в отличие от Al_2O_3 в полевом шпате, который способствует образованию стекла, что объясняется различной растворимостью Al_2O_3 в обоих случаях.

Температурная зона, наиболее благоприятствующая кристаллизации глазури высоковольтного фарфора, исследованной В. П. Барзаковским, по его наблюдениям, лежит в пределах 950—990° (ниже начала размягчения этой глазури).

Расстекловывание глазури способствует возникновению напряжений, так как выделяющиеся кристаллы, как правило, имеют большую плотность, чем собственно стекло (глазурь), из которого они выкристаллизовались, и различные величины коэффициентов термического расширения. Разное тепловое расширение различных слоев глазури и создает указанные тепловые напряжения (см. гл. IV).

Глава II

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛАЗУРЕЙ

1. ВЯЗКОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Если слою внутри жидкости сообщить некоторую скорость, то вместе с ним будут увлекаться соседние слои, причем скорость последних будет постепенно уменьшаться по мере удаления от того слоя, которому сообщена первоначальная скорость. Сила, приводящая в движение окружающие слои, носит название внутреннего трения жидкости. Сила эта f между двумя параллельными слоями пропорциональна площади S соприкосновения слоев и градиенту скорости $\frac{dV}{dx}$, что математически выражается формулой

$$f = \eta S \frac{dV}{dx},$$

где η —коэффициент пропорциональности, характеризующий природу и состояние жидкости, носит название коэффициента внутреннего трения или вязкости жидкости.

В частном случае, когда $S=1$ и $\frac{dV}{dx} = 1$, $\eta = f$.

Таким образом, коэффициент вязкости представляет собой силу трения между двумя параллельными перемещающимися слоями жидкости, соприкасающимися площадью, равной единице при градиенте скорости между ними, равном единице. Абсолютная единица вязкости — пуаз.

Вязкость глазури в значительной степени определяет качество ее разлива.

Вязкость силикатных расплавов изменяется в чрезвычайно широких пределах. При охлаждении расплава вязкость его увеличивается сначала медленно, а затем очень быстро, хотя и плавно, пока, наконец, жидкость не превращается в стекло.

Помимо температуры, вязкость стекла (глазури) зависит прежде всего от его химического состава. Влияние каждого из ингредиентов стекла на вязкость его представляется так: наименьшей вязкостью при одной и той же температуре отличается натриевое стекло. Оно обладает длинным температурным участком

нарастания вязкости при охлаждении. Окись калия K_2O действует аналогично Na_2O, но значительно слабее, чем Na_2O.

Окислы кальция, магния и бериллия уменьшают вязкость стекла (глазури) при высоких температурах, а при низких температурах, наоборот, увеличивают вязкость, и в то же время они резко сокращают температурный интервал нарастания вязкости при охлаждении.

Другие окислы двувалентных металлов, как-то: ZnO, BaO, PbO также уменьшают вязкость при высоких температурах и увеличивают ее при низких температурах, но температурный интервал нарастания вязкости при охлаждении значительно длиннее, чем при CaO и MgO.

Окислы более высокой валентности Al_2O_3, TiO_2 и ZrO_2 увеличивают вязкость стекла (глазури), а B_2O_3, наоборот, уменьшает ее, причем изменение вязкости происходит относительно медленно — на длинном температурном участке[1]. Следует отметить, что при определенных концентрациях B_2O_3 некоторые свойства глазури имеют максимум и минимум. Так, например, по некоторым исследованиям [5], присадка борной кислоты до 15%[1] повышает вязкость, а сверх 15% — резко уменьшает ее. Эти особенности B_2O_3 следует учитывать при расчете глазурей.

Поверхностное натяжение представляет собой силу, проявляющуюся на поверхности жидкости и стремящуюся уменьшить эту поверхность. Измеряется поверхностное натяжение силой, которую надо приложить к единице длины края поверхности для того, чтобы помешать этой поверхности стягиваться, и выражается обычно в динах на 1 *см* (*дн/см*).

Поверхностное натяжение стекла (глазури) зависит от его химического состава и температуры. Имеются указания [18], что уменьшению поверхностного натяжения способствует замещение натрия калием, кремнезема — борным ангидридом, магния, бария — кальцием; поверхностное натяжение уменьшается также при замещении CaO окисью натрия и SiO_2 окисью хрома.

Величина поверхностного натяжения стекла по А. А. Аппену, как правило, уменьшается с повышением температуры (отрицательный температурный коэффициент). Исключение составляют свинцово-силикатные расплавы, у которых поверхностное натяжение возрастает с повышением температуры (положительный температурный коэффициент).

В табл. 1 представлены значения поверхностного натяжения для отдельных окислов в стекле при 900° (по Дитцелю) [53], причем в восстановительной газовой среде эти значения увеличиваются на 20—30%.

[1] По данным М. М. Скорнякова, логарифмы вязкости глазури для высоковольтного фарфора составляют при 1300° — 4,4—4,63, а при 1350° — 4,03—4,30.

Таблица 1

Поверхностное натяжение для отдельных окислов в стекле при 900° (по Дитцелю)

Окислы	Поверхностное натяжение, *дн/см*	Радиус катиона (по Гольдшмидту), Å
K_2O	0,1	1,33
Na_2O	1,5	0,98
Li_2O	4,6	0,78
MgO	6,6	0,78
CaO	4,8	1,06
ZnO	4,7	0,83
NiO	4,5	—
CoO	4,5	—
MnO	4,5	—
BaO	3,7	1,46
PbO	1,2	0,84
Al_2O_3	6,2	0,72*
Fe_2O_3	4,5	0,67
B_2O_3	0,8	0,31*
V_2O_5	0,1	0,59*
SiO_2	3,4	0,39
TiO_2	3,0	0,64
ZrO_2	4,1	0,87

Рассматривая данные табл. 1, можно притти к следующим выводам:

1) поверхностное натяжение, создаваемое окислами одновалентных металлов в стекле, повышается по мере уменьшения радиуса соответствующего катиона;

2) в пределах подгруппы основных окислов двувалентных металлов, как BaO, CaO, MgO, распространяется та же закономерность, что и для окислов одновалентных металлов. При введении окислов свинца и цинка—металлов дополнительных групп менделеевской системы, отличающихся строением внешней электронной оболочки, содержащей не 8 внешних электронов, как у ионов основной подгруппы, а 18, — подобной зависимости не наблюдается;

3) для полуторных окислов, как видно из табл. 1, проявляется прямая зависимость: поверхностное натяжение увеличивается с ростом радиуса катиона;

4) для окислов четырехвалентных элементов строгой зависимости не наблюдается, но можно заметить тенденцию, близкую к группе полуторных окислов.

Следует, однако, отметить, что приведенные в таблице данные не всегда подтверждаются на практике, что зависит как от

* По Паулингу.

состава и строения стекла (глазури), так и от природы смачиваемого объекта (см. гл. IV). Поэтому эти данные следует рассматривать только как ориентировочные.

В последние годы было сделано много попыток дать методы расчета поверхностного натяжения расплавленных силикатных стекол на основе их химического состава. В этом отношении заслуживают внимания предложенные А. А. Аппеном [4] усредненные значения парциальных величин поверхностного натяжения некоторых окислов в силикатном расплаве при 1300° (см. табл. 2). Расчет значений поверхностного натяжения производится по формуле аддитивности:

$$\sigma \text{ расплава} = \Sigma \sigma_i \cdot \gamma_i,$$

где: σ_i — парциальная величина поверхностного натяжения отдельных компонентов;

γ_i — молекулярная доля каждого из этих компонентов в расплаве.

Таблица 2

Усредненные значения (коэффициенты) парциальных величин поверхностного натяжения отдельных компонентов в силикатном расплаве (при 1300°)

Компоненты	Коэффициенты	Компоненты	Коэффициенты	Компоненты	Коэффициенты
SiO_2	290	MgO	520	CoO	430
TiO_2	250	CaO	510	Li_2O	450
ZrO_2	(350)	SrO	490	Na_2O	295
SnO_2	(350)	BaO	470	CaF_2	(420)
Al_2O_3	580	ZnO	450		
BeO	390	MnO	390		
		FeO	490		

Поверхностное натяжение силикатных расплавов при других температурах можно ориентировочно определить, исходя из указаний А. А. Аппена о том, что с повышением температуры на 100°, поверхностное натяжение уменьшается на 1—2%, при условии отсутствия поверхностно-активных компонентов.

К поверхностно-активным веществам относятся: Al_2O_3, V_2O_5, WO_3, MoO_3, Cr_2O_3, CrO_3 и SO_3. Для них характерны переменные и отрицательные значения коэффициентов поверхностного натяжения (σ_i). К окислам, для которых величины σ являются также переменными и очень низкими (даже отрицательными), относятся: K_2O, PbO, B_2O_3, Sb_2O_3, P_2O_5.

Следует отметить, что приведенные в табл. 2 коэффициенты поверхностного натяжения были установлены А. А. Аппеном для промышленных стекол, которые резко отличаются от глазурей, как своей гомогенностью, так и составом. Поэтому для глазурей

эти коэффициенты могут служить лишь ориентировочными данными при оценке влияния того или иного окисла на изменение величины поверхностного натяжения.

А. А. Аппен установил, что влияние кремнезема на поверхностное натяжение различно и зависит от состава силикатного расплава: в присутствии натрия кремнезем понижает, а в свинцово-силикатных расплавах повышает поверхностное натяжение, которое в последнем случае еще более увеличивается с температурой (положительный температурный коэффициент). Для прочих силикатных расплавов поверхностное натяжение (см. выше) с повышением температуры понижается (отрицательный температурный коэффициент).

По данным К. С. Евстропьева [7], величина поверхностного натяжения белых глазурей для электротехнического фарфора при 1350° составляет около 435 *дн/см*, а для коричневых глазурей—510—524 *дн/см.*

Поверхностное натяжение уменьшает смачивающую способность глазури и обусловливает явление свертывания—с б о р к и (см. гл. VIII).

Поверхностное натяжение, согласно закону, выведенному Г. В. Вульфом, обусловливает линейную скорость роста грани кристалла. Эта скорость тем выше, чем больше поверхностное натяжение этой грани (см. выше гл. I).

2. ПРАВИЛО АДДИТИВНОСТИ (СЛАГАЕМОСТИ)

Большинство физических свойств стекла: удельный вес, механическая прочность (сопротивление сжатию и разрыву), коэффициент расширения, теплоемкость, теплопроводность, термическая прочность—подчиняется правилу аддитивности, согласно которому данное свойство стекла рассматривается как линейная функция процентного содержания отдельных его компонентов. Каждое из указанных свойств стекла определяется как сумма произведений процентного содержания каждого стеклообразующего окисла на соответствующую константу, выражающую влияние этого окисла на рассматриваемое свойство стекла.

Правило аддитивности выражается следующими общими формулами:

$$X = a_1k_1 + a_2k_2 + \ldots \quad (1)$$

или

$$X = \frac{1}{100}(a_1k_1 + a_2k_2 + a_3k_3 \ldots), \quad (2)$$

где: X — численное значение рассматриваемого свойства;

$a_1, a_2, a_3 \ldots$ — процентное содержание того или иного стеклообразующего окисла;

$k_1, k_2, k_3 \ldots$ — константа того или иного окисла.

Таблица 3

Основные коэффициенты аддитивности (константы) главных стеклообразующих окислов

Окислы	Значения коэффициента теплоемкости при температуре от 0 до 100°	Значения коэффициента теплопроводности	Значения коэффициента объемного расширения по: Шотту и Винкельману при 15° (отнесен. к 1 % окисла)	Инглишу и Тернеру при температуре до 100° (отнесен. к 1 % окисла)	Значения коэффициента удельного веса (в стекле) по Шотту и Винкельману	Значения коэффициента предела прочности при разрыве по Винкельману (отнесен. к 1 % окисла)	Значения коэффициента предела прочности при сжатии по Винкельману (отнесен. к 1 % окисла)	Значения коэффициента аддитивности для модуля упругости по Шотту и Винкельману для групп* A (отнесен. к 1 % окисла)	B	C	Значения коэффициента модуля упругости для отдельных окислов в глазурях (по Холлу) [54]
Кремнезем SiO_2	0,1913	$2,2\cdot10^{-5}$	$0,8\cdot10^{-7}$	$0,15\cdot10^{-7}$	2,17	0,09	1,23	70	70	70	60
Борный ангидрид B_2O_3	0,2272	$1,6\cdot10^{-5}$	$0,1\cdot10^{-7}$	$1,98\cdot10^{-7}$	1,46	0,065	0,90	—	60	25	от 40 до 80 в зависимости от состава глазури
Фосфорный ангидрид P_2O_5	0,1902	$1,6\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-7}$	—	2,38	0,075	0,76	—	—	70	—
Глинозем Al_2O_3	0,2074	$2,2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-7}$	$0,52\cdot10^{-7}$	3,85	0,05	1,00	180	150	130	100
Окись натрия Na_2O	0,2674	$1,6\cdot10^{-5}$	$10,0\cdot10^{-7}$	$12,96\cdot10^{-7}$	2,55	0,02	0,52	61	100	70	53
Окись калия K_2O	0,1860	$1,0\cdot10^{-6}$	$8,5\cdot10^{-7}$	$11,70\cdot10^{-7}$	2,66	0,01	0,05	40	70	30	43

* Группа A: силикатные стекла, не содержащие B_2O_3, P_2O_5, BaO и MgO;
B: боросиликаты, не содержащие PbO и P_2O_5.
C: бораты, боросиликаты и фосфаты.

Продолжение

Окислы	Значения коэффициента теплоемкости при температуре от 0 до 100°	Значения коэффициента теплопроводности	Значения коэффициента объемного расширения по: Шотту и Винкельману при 15° (отнесен. к 1 % окисла)	Инглишу и Тернеру при температуре до 100° (отнесен. к 1 % окисла)	Значения коэффициента удельного веса (в стекле) по Шотту и Винкельману	Значения коэффициента предела прочности при разрыве по Винкельману (отнесен. к 1 % окисла)	Значения коэффициента предела прочности при сжатии по Винкельману (отнесен. к 1 % окисла)	Значения коэффициента аддитивности для модуля упругости по Шотту и Винкельману для групп* A (отнесен. к 1 % окисла)	B	C	Значения коэффициента модуля упругости для отдельных окислов в глазурях (по Холлу) (54)
Окись кальция CaO	0,1903	$3,2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-7}$	$4,89\cdot10^{-7}$	3,15	0,20	0,20	70	70	—	150
Окись магния MgO	0,2439	$8,4\cdot10^{-6}$	$0,1\cdot10^{-7}$	$1,35\cdot10^{-7}$	3,40	0,01	1,10	—	40	30	190
Окись свинца PbO	0,0512	$8,0\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-7}$	$3,18\cdot10^{-7}$	9,32	0,025	0,48	46	—	55	—
Окись цинка ZnO	0,1248	$1,6\cdot10^{-5}$	$1,8\cdot10^{-7}$	$0,21\cdot10^{-7}$	5,65	0,15	0,60	52	100	—	100
Окись бария BaO	0,0673	$1,1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-7}$	$5,20\cdot10^{-7}$	7,0	0,05	0,65	—	70	30	75
Окись железа Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100

* Группа A: силикатные стекла, не содержащие B_2O_3, P_2O_5, BaO и MgO;
B: боросиликаты, не содержащие PbO и P_2O_5;
C: бораты, боросиликаты и фосфаты.

Первая формула применяется для вычисления коэффициента термического расширения, механической прочности и упругости, а вторая — для вычисления удельного веса, теплоемкости и теплопроводности стекла (глазури).

Следует отметить, что на практике встречаются частые отклонения от правила аддитивности. Они объясняются главным образом изменением молекулярного строения (конституции) стекла (глазури), которое происходит при изменении концентраций компонентов. Эти конститутивные явления, однако, расчету еще не поддаются. Поэтому этим правилом можно пользоваться только в первом приближении, и расчеты свойств стекла (глазури) следует рассматривать как ориентировочные — отклонения в отдельных случаях, например, для механической прочности, достигают 10%. Особо заметные отклонения дает борный ангидрид.

Ниже мы приводим общую сводную табл. 3 основных физических констант главных стеклообразующих окислов и табл. 4 объемных коэффициентов термического расширения веществ, имеющих наибольшее применение в производстве глазурей. Этими данными можно пользоваться для расчета того или иного физического свойства глазури, на которое распространяется правило аддитивности. Следует оговориться, что приведенные в табл. 3 и 4 коэффициенты аддитивности отнюдь не выражают действительных значений свойств отдельных свободных окислов, а представляют собой лишь расчетные коэффициенты для тех или иных свойств компонентов стекла (глазури).

Таблица 4

Коэффициенты аддитивности объемного термического расширения веществ, применяемых в производстве глазурей

Наименование вещества	Значения коэффициента объемного расширения	Наименование вещества	Значения коэффициента объемного расширения	Наименование вещества	Значения коэффициента объемного расширения
$3NaF \cdot AlF_3$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	TiO_2	$4,1 \cdot 10^{-7}$	CuO	$2,2 \cdot 10^{-7}$
NaF	$7,4 \cdot 10^{-7}$	Fe_2O_3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	SnO_2	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Cr_2O_3	$5,1 \cdot 10^{-7}$	NiO	$4,0 \cdot 10^{-7}$	ZrO_2	$2,5 \cdot 10^{-7}$
CoO	$4,4 \cdot 10^{-7}$	Sb_2O_3	$3,6 \cdot 10^{-7}$	Li_2O	$2,0 \cdot 10^{-7}$
AlF_3	$4,4 \cdot 10^{-7}$	CaF_2	$2,5 \cdot 10^{-7}$		
CeO_2	$4,3 \cdot 10^{-7}$	MnO	$2,2 \cdot 10^{-7}$		

3. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Коэффициент термического расширения стекла (глазури) можно вычислить, пользуясь законом аддитивности.

Если, например, надо рассчитать коэффициент объемного расширения глазури состава (в %): SiO_2 — 75,3; Al_2O_3 — 14,5; MgO — 2,2; CaO — 2,8; Na_2O — 2,1; K_2O — 3,0, то, пользуясь формулой аддитивности и константами из табл. 3 и 4, находим: $3\alpha = (0{,}8 \cdot 75{,}3 + 5{,}0 \cdot 14{,}5 + 0{,}10 \cdot 2{,}2 + 5{,}0 \cdot 2{,}8 + 10{,}0 \cdot 2{,}1 + 8{,}5 \cdot 3) \cdot 10^{-7} = 19{,}4 \times 10^{-6}$ или коэффициент линейного расширения $\alpha = 6{,}5 \cdot 10^{-6}$.

Коэффициент линейного термического расширения этой же глазури, экспериментально установленный нами на дилатометре, составляет $7{,}2 \cdot 10^{-6}$. Расхождение между вычисленным и практически полученным значениями объясняется главным образом тем, что коэффициенты аддитивности относятся к окислам, входящим в состав гомогенного силикатного расплава (стекла), экспериментальные же данные относятся к глазури, в которой окислы находятся в сфриттованном, но не вполне сплавленном состоянии. Поэтому даже в экспериментальных данных для одной и той же глазури, но полученной при разных режимах обжига, имеются значительные отклонения.

Заслуживают внимания обширные исследования А. А. Аппена в области изучения влияния отдельных ингредиентов на коэффициент линейного расширения стекла (глазури). На основе этих исследований им предложена табл. 5, позволяющая производить количественные расчеты [7].

Таблица 5

Усредненные парциальные расчетные константы коэффициентов линейного расширения $\bar{\alpha}_i$ окислов и фторидов в силикатных стеклах (глазурях)

Компоненты	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^7$ (в интервале 20—400°)	Компоненты	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^7$ (в интервале 20—400°)	Компоненты	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^7$ (в интервале 20—400°)
SiO_2	от 5 до 38	PbO	от 130 до 190	SnO_2	— 45
Li_2O	270	MnO, Mn_2O_3	105	P_2O_5	140
Na_2O	395	FeO, Fe_2O_3	55	CaF_2	180
K_2O	465	CoO	50	Na_2SiF_6	340
BeO	45	NiO	50	Na_3AlF_6	480
MgO	60	CuO	30		
CaO	130	Al_2O_3	— 30		
SrO	160	B_2O_3	от 0 до — 50		
BaO	200	Sb_2O_3	75		
ZnO	50	TiO_2	от + 30 до —15		
CdO	115	ZrO_2	—60		

Как видно из таблицы, некоторые расчетные константы ($\bar{\alpha}_i$) имеют переменные значения (для SiO_2, B_2O_3, TiO_2 и PbO). Для вычисления $\bar{\alpha}_{SiO_2}$ А. А. Аппен предлагает следующую формулу:

$$\bar{\alpha}_{SiO_2} \cdot 10^7 = 38 - 1{,}0\,(A_{SiO_2} - 67),$$

где A_{SiO_2} — молекулярный процент кремнезема в стекле или глазури.

Для борного ангидрида:

$$\bar{\alpha}_{B_2O_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - \psi) - 50,$$

где ψ — отношение суммарного числа молей окислов Li_2O, Na_2O, K_2O, CaO, BaO к числу молей B_2O_3 (наличие MgO, ZnO и PbO во внимание не принимается).

Если $\psi > 4$, то $\bar{\alpha}_{B_2O_3} \cdot 10^7$ условно принимается постоянным и равным 50.

В случае одновременного присутствия в стекле (глазури) B_2O_3 и Al_2O_3 коэффициент ψ определяется по формуле:

$$\psi = \frac{a_{Me_2O} + a_{MeO} - a_{Al_2O_3}}{a_{B_2O_3}},$$

где a_{Me_2O} и a_{MeO} — суммарные молекулярные проценты одновалентных и двувалентных окислов.

Для $TiO_2 \cdot \bar{\alpha}_{TiO_2} \cdot 10^7 = 30 - 1,5(A_{SiO_2} - 50)$,

где A_{SiO_2} — молекулярный процент кремнезема в стекле или глазури. Аналогичные формулы даны и для расчета $\bar{\alpha}_{PbO}$.

Расчет коэффициента линейного расширения глазури производится по общей формуле:

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\Sigma A_i \cdot \bar{\alpha}_i}{100} \text{ или } \alpha \cdot 10^7 = \frac{\Sigma a_i \cdot \bar{\alpha}_i}{\Sigma a_i}.$$

В первой формуле состав выражен в молекулярных процентах (A_i), а во второй—в числах молей (a_i). Последняя формула наиболее удобна для глазурей, состав которых приводится в молекулярных соотношениях. Значения $\bar{\alpha}_i$ берутся из таблицы, а для окислов SiO_2, B_2O_3, TiO_2 и PbO, имеющих переменные значения расчетной константы, $\bar{\alpha}_i$ предварительно вычисляется по приведенным выше эмпирическим формулам.

Как указывает В. П. Барзаковский [7], рассчитанные им по константам таблицы коэффициенты линейного расширения хорошо согласуются со значениями, полученными экспериментально.

Очень важно, что предложенные А. А. Аппеном константы построены на данных, полученных при более широком температурном интервале — до 400°, в то время, как константы, предложенные упомянутыми иностранными исследователями, относятся к более узкому участку температур—до 100°. Это важно потому, что для большинства стекол и для легкоплавких глазурей начало размягчения наблюдается уже при 450 — 550°, что, естественно, вызывает резкие изменения в коэффициенте расширения. Важно также и то, что таблица А. А. Аппена почти исчерпывает все компоненты, входящие в состав стекла и глазури, включая и красители.

Некоторое сомнение вызывает одно и то же значение констант линейного расширения для окислов железа и марганца, независимо от степени их окисления, что однако не имеет существенного значения, так как общее количество вводимых окислов железа и марганца незначительно.

Теплоемкость глазури может быть также вычислена по формуле аддитивности с хорошим приближением (до 1%). Значения величин теплоемкости лежат приблизительно в тех же пределах, что и у технического стекла и составляют 0,20 — 0,30 *кал* при температуре от 0 до 100°.

Теоретически вычисленная по формуле аддитивности теплоемкость глазури состава (в %): K_2O—1,5; Na_2O—2,5; CaO—5,0; PbO — 14,0; Al_2O_3 — 7; SiO_2 — 60 и B_2O_3 — 10, представляется в следующем виде: $C = 0,1860 \cdot 0,015 + 0,2674 \cdot 0,025 + 0,1903 \cdot 0,05 + 0,0512 \cdot 0,14 + 0,2074 \cdot 0,07 + 0,1913 \cdot 0,60 + 0,2272 \cdot 0,10 = 0,182$ *кал.*

Значение теплоемкости глазури при низких температурах (до 100°) может быть использовано при вычислении коэффициента термического сопротивления, а также при расчетах теплопередачи, например, через глазурованные печные изразцы.

Иногда встречается надобность в определении теплоемкости глазури при высоких температурах, например, в случае определения количества тепла, потребного для расплавления фриттованной глазури, а также при составлении теплового баланса печи. Для вычисления средней удельной теплоемкости стекла (глазури) при высокой температуре в пределах от 0° до $t°$ можно пользоваться с достаточной для практических целей точностью следующей формулой:

$$C_o^t = C + 2 \cdot 0,000075\, t,$$

где: C_o^t — средняя удельная теплоемкость в интервале температур от 0° до $t°$;

C — удельная теплоемкость при температуре до 100° (вычисляется по формуле аддитивности).

Пусть требуется определить среднюю удельную теплоемкость глазури указанного выше состава в пределах от 0 до 1400°. Подставляя в формулу известные величины, получим:

$$C_o^{1400} = 0,182 + 2 \cdot 0,000075 \cdot 1400 = 0,392 \text{ кал.}$$

Теплопроводность. Количество тепла, проходящего в течение t секунд через стеклянный брусок, имеющий поверхность A *см*² и толщину S *см* при температурах T_1 и T_2 на поверхностях, выражается формулой

$$Q = \lambda \frac{A(T_1 - T_2)}{S} t,$$

где λ — коэффициент теплопроводности стекла, может вычисляться сугубо ориентировочно по правилу аддитивности и выражается в *кал/см · сек · град*.

Коэффициент термического сопротивления характеризует устойчивость стекла (глазури) к резким колебаниям температуры.

Для вычисления коэффициента термического сопротивления стекла Шотт и Винкельман предложили следующую формулу:

$$F = \frac{P}{\alpha E}\sqrt{\frac{\lambda}{dC}},$$

где: F — коэффициент термического сопротивления стекла;
P — сопротивление разрыву;
α — коэффициент линейного расширения;
E — модуль упругости;
λ — коэффициент теплопроводности;
C — теплоемкость (*кал/град*);
d — удельный вес стекла (глазури).

Эти параметры могут быть вычислены по правилу аддитивности.

4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Удельный вес глазурей может быть с достаточным приближением вычислен посредством уравнения аддитивности, формула (2), и в зависимости от состава колеблется от 2,2—2,6 для простых стекол и бессвинцовых глазурей, до 3,0 — 3,5 для свинцовых глазурей и стекол.

Предел прочности при разрыве определяется силой, которая вызывает разрыв стержня сечением в 1 *мм²*. Вычисленная по правилу аддитивности прочность на разрыв колеблется для стекол (глазурей) между 3 и 8 *кг/мм²*. Следует учесть, что борный ангидрид вносит заметные неправильности в расчет аддитивных свойств стекла (глазури).

Прочность на разрыв в значительной степени определяет сопряженность глазури с керамическим черепком и сопротивляемость возникающим напряжениям. Стекло (глазурь) обычно сопротивляется разрывающим усилиям во много раз слабее, чем сжимающим. Поэтому при техническом применении глазурованных изделий следует стремиться к тому, чтобы они находились под напряжением сжатия, а не растяжения.

Предел прочности при сжатии стекла (глазури) колеблется в пределах от 60 до 125 *кг/мм²*.

Следует отметить, что по механической прочности глазури несколько уступают стеклам аналогичного состава, так как глазури отличаются меньшей гомогенностью (из-за наличия газовых пузырьков и твердых включений).

Упругость. Модуль упругости — коэффициент, который характеризует сопротивление материала растяжению, и выражается для стекла в *кг/мм²*.

Правило аддитивности стекла при определении значения упругости, имеет ограниченное применение. Коэффициент аддитивности различен для разных стекол, распределенных по группам А, В и С (табл. 3). У глазурей вычисленные по формуле аддитивности значения упругости отличаются еще меньшей точностью, так как неизвестны константы для фторидов и других соединений, применяемых в производстве глазурей. Кроме того, отклонения вызывает большая или меньшая неоднородность глазурей, которая отмечалась выше.

Присутствие газовых пузырьков повышает упругость, но вносит элемент неопределенности в вычисления величины ее, так как число и размер пузырьков колеблются в зависимости от тонкости помола и других факторов. Однако ценность метода вычисления модуля упругости заключается в том, что он дает относительное представление о качестве глазури, и возможность приближенно установить действующие в глазури силы, определяющие ее прочность и долговечность.

Модуль упругости различных глазурей находится в пределах 5800 — 6800 *кг/мм²* (в зависимости от химического состава).

На основании многочисленных экспериментов установлено, что удовлетворительное совпадение между фактически полученными и вычисленными значениями модуля упругости наблюдается только у более простых по химическому составу глазурей. У глазурей же сложного состава, особенно борсодержащих, отклонения весьма значительны и далеко превосходят допустимый предел. Установлено также, что вычисленные значения модуля упругости глазурей непременно выше опытных данных. Следовательно, в действительности глазури обладают большей эластичностью, чем это показывают вычисления.

Упругость является одним из важнейших свойств, обусловливающих сопряженность глазури с керамическим черепком. Она должна компенсировать не только напряжения, возникающие в контактном слое (между керамикой и глазурью), но и силы, возникающие при механическом воздействии.

Из приведенных в табл. 3 коэффициентов аддитивности для модуля упругости видно, что особенно вредное влияние на упругие свойства оказывают окислы алюминия и натрия, тогда как кремнезем, борный ангидрид и окись магния, наоборот, оказывают благоприятное действие.

Следует подчеркнуть, что чем тоньше слой глазури, тем она более эластична. Известно, что тончайшие пленки—нити стекла обладают такой эластичностью, которая позволяет даже делать из них пряжу.

Твердость стекла (глазури) изменяется в обратной зависимости от атомного веса слагающих его элементов (металлов). Поэтому, например, окислы лития и бериллия сообщают глазури

очень высокую твердость. Твердость обычного стекла (глазури) колеблется в пределах 173—316 *кг/см²* или между 5—7 по Моосу.

Прочность на удар (хрупкость) характеризуется сопротивлением, оказываемым глазурью живой силе удара, например, маятника, падающего с определенной высоты. По ОСТ-5050 глазурь не должна давать трещин при ударе грушевидной гирей в 50 *г*, падающей с высоты 50 *см* на испытуемую плитку.

5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Выше указывалось, что глазури—вещества стеклообразные. Поэтому на них могут быть в основном распространены те закономерности, которые наблюдаются в стеклах.

Электрические свойства глазурей как самостоятельных тел обычно не исследуются, а определяются на керамических изоляторах, где глазури в значительной степени изменяют свой начальный химический состав. Поэтому нашу попытку перенести электрические свойства стекла на глазурь следует рассматривать, как попытку в первом приближении лишь качественно оценить электрофизические параметры керамических глазурей.

Электропроводность стекол резко изменяется с температурой. Если при комнатной температуре электропроводность стекол лежит в пределах $10^{-18} - 10^{-8}$ *ом*$^{-1}$. *см*$^{-1}$ (в зависимости от химического состава), то в расплавленном состоянии она возрастает до 0,1—0,3 *ом*$^{-1}$ · *см*$^{-1}$.

По наблюдениям О. К. Ботвинкина и М. В. Охотина кристаллизация стекла вызывает резкое снижение его электропроводности.

В области низких температур, ниже так называемой T_g, т. е. нижнего предела «аномального» интервала или температуры начала размягчения стекол, электропроводность их изменяется в зависимости от температуры по экспоненциальному закону:

$$\chi = Ae^{-\frac{a}{T}},$$

где A и a — постоянные, зависящие от химического состава стекла.

Однако этот простой закон изменения электропроводности стекол в зависимости от температуры остается справедливым только до состояния их размягчения, когда электропроводность обусловлена движением лишь одного вида ионов (катионов). При повышении температуры (выше T_g), когда стекла претерпевают структурные изменения, в связи с переходом из твердого через вязкое в расплавленное состояние, изменяется и энергия структурных связей. При этом в переносе тока начинают участвовать и другие ионы. Тогда уравнение простой экспоненты перестает быть верным и должно быть заменено уравнением, представляющим собой сумму двух или более экспонент.

Среди окислов, входящих в состав силикатных стекол, наибольшее влияние на электропроводность оказывают щелочные окислы. Легко подвижные ионы Na^+ и K^+ и обусловливают ионный характер проводимости. Окислы двувалентных металлов, особенно с большим молекулярным весом, как PbO и BaO, а также кремнезем и борный ангидрид способствуют уменьшению электропроводности.

Повышение электропроводности вызывают окислы железа и титана, особенно при совместном их присутствии, а также окислы железа в сочетании с окислами некоторых двувалентных металлов, например окисью цинка. Последняя сама по себе отличается малым омическим сопротивлением и существенно электропроводности глазури не изменяет. Повышение электропроводности при совместном введении окислов железа и цинка объясняется, очевидно, внутренним строением стекла (глазури). При этом возникает новообразование $Fe_2O_3 \cdot ZnO$ — франклинит, обладающий шпинелевой решеткой, относящийся к группе полупроводников.

Возможное образование в этой системе кристаллов виллемита $2ZnO \cdot SiO_2$ отнюдь не может служить причиной понижения омического сопротивления глазури, т. к. указанное соединение относится к типу диэлектриков. Таким образом, нельзя рассматривать влияние тех или иных окислов на отдельные свойства, в частности на электропроводность глазури изолированно от других компонентов системы. Только изучение системы в целом может дать представление о возможном строении стекла (глазури) и о связанных с ним особенностях.

В тех частных случаях, когда желательно уменьшить омическое сопротивление глазури, следует стремиться к созданию полупроводящих соединений (см. гл. VII).

Требования к качеству покрытий обычных высоковольтных фарфоровых изоляторов вполне удовлетворяются применением полевошпатовых глазурей с небольшим содержанием щелочей, желательно калиевых (см. ниже). В некоторых случаях, когда к глазурям, нанесенным на специальные керамические изоляторы, предъявляются особо высокие требования в отношении электроизоляционных свойств, следует: 1) по возможности избегать введения в глазурь окислов щелочных металлов (Li, Na, K) и окислов железа и 2) заменить указанные компоненты окислами двувалентных металлов (лучше PbO, BaO).

Большей частью электроизоляторам приходится работать в условиях повышенной влажности. Поэтому глазурное покрытие должно отличаться высокой сопротивляемостью к гидролизу, так как в противном случае резко уменьшается электросопротивление и тем самым нарушается стабильность свойств изоляторов в условиях службы. Обычно стекла, отличающиеся большой химической стойкостью, обладают также более высокими электроизоляционными свойствами.

Существенное значение для поверхностного сопротивления имеет состояние поверхности глазури. Известно, что поверхность силикатного стекла не только многокомпонентного, более или менее склонного к химическому взаимодействию с водой (гидролизу), но поверхность даже чисто кварцевого стекла адсорбирует значительное количество воды. Исследования последних лет показали, что пленка воды на стекле состоит из двух слоев: плотно сидящего на поверхности адсорбированного слоя и прилегающего к нему поверхностного раствора.

Академик И. В. Гребенщиков показал, что пленка воды приводит к разрушению (гидролизу) поверхностного слоя стекла с выделением кремнезема, который и служит защитной пленкой против дальнейшего разрушения стекла (см. раздел «Химическая стойкость глазури»). Наличие этой водной пленки на поверхности стекла (глазури) и обусловливает резкое снижение поверхностного электросопротивления, так как в результате гидролиза на стекле (глазури) откладывается слой щелочей, хорошо проводящих ток.

Чтобы стабилизировать поверхностное сопротивление и уменьшить действие влаги окружающей среды, достаточно покрыть поверхность глазури тонким слоем гидрофобного вещества, как, например, парафина или бакелитового лака.

Диэлектрическая проницаемость ε определяется отношением емкости конденсатора C_x между обкладками которого имеется данный диэлектрик (стекло), к емкости воздушного конденсатора C той же формы. Следовательно, $\varepsilon=\frac{C_x}{C}$.

Величина диэлектрической проницаемости стекла зависит от его химического состава, температуры и частоты переменного тока и изменяется от 3,75 (для кварцевого стекла) до 16,2 (для 80% свинцового стекла). По Н. П. Богородскому [16а], обычные щелочные стекла имеют ε в пределах 5,3—7,5, для стекол с содержанием окислов тяжелых металлов ε=7—11,0, для кварцевого стекла $\varepsilon = 4,4$ и для борных стекол — 3,1.

Для глазурей ε лежит в пределах 5,5—9,0 (верхний предел относится к свинцовым глазурям).

Установлено приближенное правило, согласно которому величина ε пропорциональна плотности d стекла (глазури): $\varepsilon = Kd$, где K приблизительно равно 2,4 (от 2 до 3).

Кристаллизация стекол вызывает уменьшение ε, так как структура при этом становится более упорядоченной (плотной).

С повышением температуры от 20 до 130° диэлектрическая проницаемость стекла увеличивается в среднем на 3—10%. Наиболее заметное возрастание ε наблюдается при температурах свыше 250—300°.

Ниже T_g диэлектрическая проницаемость стекла растет более или менее равномерно, как и у силиката с типичной кристаллической структурой. В аномальном же участке (выше T_g) ε стекла резко увеличивается, а затем при переходе в расплавленное состояние, падает.

Изменение диэлектрической проницаемости стекла, кристалла и глицерина в зависимости от температуры приведено на рис. 5.

С увеличением частоты тока ε стекла уменьшается, причем при низких температурах влияние частоты сказывается гораздо слабее, чем при повышенных температурах.

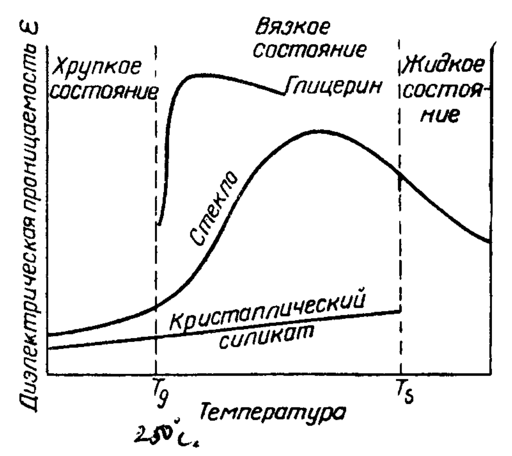


Рис. 5. Изменение диэлектрической проницаемости кристаллического силиката, стекла и глицерина по мере повышения температуры.

Диэлектрические потери составляют часть электрической энергии, которая переходит в тепло в диэлектрике при переменном напряжении. Величина этих потерь характеризуется $\operatorname{tg}\delta$, где δ — дополнительный до 90° угол сдвига фаз тока и напряжения для данного конденсатора.

В стеклах различают следующие виды диэлектрических потерь: 1) проводимости, 2) релаксационные и 3) структурные.

Потери проводимости обусловлены движением ионов и определяются электропроводностью стекла. Понятно, что все условия, вызывающие изменения электропроводности, изменяют и величину этих потерь. В соответствии с этим наиболее подвижные ионы щелочных металлов (K^+, Na^+, Li^+) вызывают наибольшие диэлектрические потери в стеклах. Глинозем также увеличивает потери, но не так резко. Окислы двувалентных металлов, обладающих двойным зарядом, заметно уменьшают потери. Особенно благоприятное действие в отношении уменьшения угла диэлектрических потерь оказывают ионы тяжелых металлов (Pb^{2+} и Ba^{2+}).

Внутри группы одновалентных металлов установлено, что угол диэлектрических потерь уменьшается с уменьшением ионного радиуса (от калия через натрий к литию). Введение, например, в свинцовое стекло 1% окиси лития снижает тангенс угла потерь с 0,00071 до 0,0003, причем $tg\,\delta$ сохраняет свою величину и после увлажнения при 20°. В отношении двувалентных металлов такой закономерности не выявлено.

Г. И. Сканави [40] исследовал диэлектрические потери щелочно-боратных стекол в температурном интервале 0—350° и показал, что потери растут по мере увеличения содержания щелочных окислов, особенно при более высоких температурах. При этом заслуживает внимания обнаруженный им так называемый «нейтрализационный эффект», выражающийся в том, что вредное действие одного из щелочных окислов в отношении повышения диэлектрических потерь компенсируется в присутствии других щелочных окислов. Поэтому совместное присутствие Li_2O, Na_2O и K_2O является в этом отношении более благоприятным.

На изменения величин диэлектрических потерь большое влияние оказывает температура. Особенно это влияние сказывается в стеклах при 150—250°. Указанные изменения находятся в прямой зависимости от частоты переменного тока.

Релаксационные потери связаны с тепловым движением ионов и с разрыхлением структуры стекла. Этот вид потерь также зависит от температуры, причем величина их особенно сильно возрастает в области размягчения стекла.

Структурные потери обусловлены особенностями строения стекла. Они не связаны с тепловым движением и не зависят от температуры. Потери эти для промышленных токов практически равны нулю.

Диэлектрическая прочность или *пробивное напряжение* стекла, как и всякого диэлектрика, зависит от формы образца, от состояния его поверхности, а также формы и расположения электродов. Выражается она, обычно, в киловольтах на сантиметр (*кв/см*). Влияние температуры на пробивное напряжение сказывается неодинаково: при низких (ниже комнатной) температурах пробивное напряжение мало изменяется; по мере же повышения температуры для одного и того же образца стекла оно начинает заметно уменьшаться. Это уменьшение сильнее сказывается в стеклах с большой удельной электропроводностью.

Влияние различных стеклообразующих окислов на диэлектрическую прочность стекла изучено мало и лишь с качественной стороны. Так, например, известно, что увеличение в стекле содержания SiO_2 ведет к повышению диэлектрической прочности. Что касается других окислов, то установлено, что те из них, которые увеличивают удельное сопротивление стекла, увеличивают также и его диэлектрическую прочность и наоборот.

6. ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

Химическая устойчивость глазури—одно из наиболее важных ее свойств. Глазурь, нанесенная на керамический черепок хозяйственного изделия, должна обладать большой сопротивляемостью действию органических кислот и воды. Глазурь строительной керамики, и особенно электроизоляторов, находясь все время под действием атмосферных агентов, должна быть достаточно стойка к выветриванию. Наконец, глазурь, нанесенная на кислотоупорные изделия, химическую фарфоровую посуду или на электроизоляторы, которые по условиям службы подвергаются действию сильных агрессивных агентов (газов, паров кислот и щелочей) должна обладать особенно высокой химической устойчивостью.

Химическая стойкость является избирательным свойством и определяется действующим агрессивным агентом. Так, например, отдельный силикат (или стекло в целом) может быть устойчив к действию воды или растворов кислот и неустойчив к действию растворов щелочей, солей или других агрессивных агентов.

В результате химического разрушения наблюдаются различные изменения поверхности стекла: иридирующая тонкая пленка, белесоватые пятна или налеты.

Сущность химических процессов, происходящих при этом на поверхности стекла (глазури), освещена в работах академика И. В. Гребенщикова и его школы. Этими работами доказано, что разрушение поверхности стекла обусловливается гидролизом силикатов. В частности, щелочные силикаты образуют при этом, в виде продуктов реакции, едкую щелочь и силикагель $SiO_2 \cdot nH_2O$. Растворимая в воде щелочь удаляется, а гель кремнезема отлагается на поверхности в виде более или менее равномерного слоя, который служит защитной коллоидной пленкой против дальнейшего разрушения силикатов. Чем толще и плотнее этот слой, тем медленнее происходит диффузия воды через него и тем медленнее, следовательно, идет процесс разрушения.

Таким образом, скорость разрушения силикатного стекла определяется скоростью гидролиза его поверхностного слоя и скоростью диффузии воды через образовавшуюся защитную коллоидную пленку силикагеля. Диффузия в свою очередь определяется природой пленки—плотностью ее структуры и толщиной. С наибольшей скоростью и наиболее полно происходит гидролитическое расщепление щелочных силикатов, причем образующаяся при этом пленка представляет собой чистый кремнезем. Гидролиз силикатов двувалентных металлов и тем более алюмосиликатов, отличающихся большей химической устойчивостью, идет значительно медленнее, и защитная пленка представляет собой смесь силикагеля, водных силикатов и свободных плохо растворимых в воде гидроокисей.

Указания академика И. В. Гребенщикова об образовании коллоидной защитной пленки были впоследствии подтверждены при изучении процессов разрушения минералов и горных пород, как например: топаза, нефелина и других, при взаимодействии их с водой и слабыми растворами соляной кислоты [22].

Позднее С. К. Дуброво [23] установила образование подобной коллоидной пленки и на плагиоклазах, при взаимодействии их с растворами соляной и серной кислот. Это объясняется, вероятно, тем, что в алюмосиликатах алюминий играет такую же роль, как и кремний. Указанное находится в полном соответствии с представлениями академика В. И. Вернадского об алюмокремневых комплексах.

Подобное поведение природных алюмосиликатов проливает свет на химическую устойчивость глазурей, которые можно рассматривать как искусственные стекловатые алюмосиликаты. Если природные кристаллические алюмосиликаты подвержены разрушению, то стекловатые глазури еще более склонны к разрушению химическими реагентами.

Химическая устойчивость глазури так же, как и стекла, тесно связана с ее химическим составом. Некоторая функциональная зависимость, установленная между химической стойкостью стекла и его химическим составом, целиком распространяется и на глазурь. Так, например, установлено, что чем больше в стекле металлических окислов, особенно щелочных металлов, тем оно менее химически устойчиво и наоборот. Существует также правило, правда, не всегда подтверждающееся на практике, а именно: стекло при одинаковом соотношении молей образующих его металлических окислов, тем более склонно к растворению, чем большей растворимостью обладают входящие в его состав свободные окислы. Растворимость последних растет соответственно их теплотам гидратации, на основании чего можно расположить металлические окислы в таком порядке по степени возрастания сообщаемой ими стеклу химической устойчивости: K_2O, Na_2O, Li_2O, BaO, CaO, PbO, MgO, ZnO. Практически такой порядок не всегда оправдывается, а литературные указания по этому вопросу довольно противоречивы. Эти отклонения объясняются, очевидно, тем, что поведение отдельных окислов стекла определяется не только их индивидуальной химической природой, но и количественным соотношением окислов в расплаве, т. е. строением стекла.

Установлено, например, что MgO весьма сильно повышает химическую стойкость стекла, значительно более, чем CaO, при замене ими щелочных окислов. При замещении же CaO окисью магния до 3—5%, как указывает А. П. Зак [47], химическая стойкость стекла уменьшается, а при замене больших количеств CaO увеличивается.

А. П. Зак установил определенные границы и для Al_2O_3. При

замещении до 2% SiO_2 глиноземом химическая устойчивость стекла значительно повышается а при замещении им 2—5% SiO_2 она начинает понижаться и снова увеличивается при замещении более 5% SiO_2. Глазури, как правило, содержат Al_2O_3 значительно более 5%. Поэтому глазури, как глиноземистые стекла, отличаются большей химической устойчивостью, чем аналогичные по составу глазури, бедные Al_2O_3.

И. И. Китайгородский и Л. С. Ланде [31] показали, что влияние глинозема на химическую стойкость стекла имеет избирательный характер. В то время, как водостойкость стекла увеличивается по мере повышения содержания глинозема, кислотоустойчивость его возрастает только до некоторого предела, а затем при дальнейшем введении глинозема резко падает.

В. Соболев [42], изучавший кислотоустойчивость алюмосиликатов, установил, что шестерная координация алюминия способствует резкому увеличению прочности кристаллической решетки, а четверная координация, наоборот, ослабляет ее. В стекле (глазури), повидимому, Al_2O_3 находится в четверной координации, соответственно координации кремнезема, который он изоморфно замещает в кремнекислородном скелете стекла, что согласуется с представлениями В. И. Вернадского.

А. А. Аппен [5] считает, что алюминий может ослабить алюмокремнекислородные решетки только тогда, когда его содержание в них относительно кремния превышает некоторые пределы. Этим, очевидно, объясняется зависимость химической стойкости стекла от содержания глинозема, отмеченная И. И. Китайгородским и Л. С. Ланде.

На придание глазури высокой химической стойкости еще более благоприятное действие оказывают окислы титана и, особенно, циркония. Соединения циркония наиболее сильно повышают устойчивость стекла (глазури) против воздействия щелочей.

Окись цинка также увеличивает химическую прочность стекла (глазури). М. Г. Черняком установлено, что введение ZnO до 30%, значительно увеличивает сопротивляемость стекла против воздействия HCl (20%), воды и 2н раствора Na_2CO_3 [47].

Борный ангидрид также повышает химическую устойчивость стекла (глазури). Однако и здесь отмечены оптимальные пределы в зависимости от природы агрессивной среды. Так, например, устойчивость стекла по отношению к кипящей воде остается постоянной при содержании B_2O_3 до 11%; при большем содержании B_2O_3 она быстро понижается. Кипящая HCl при наличии в стекле до 2% B_2O_3, оказывает слабое действие, которое усиливается при повышении содержания B_2O_3 до 8% и в дальнейшем становится еще более интенсивным. Аналогично действует и $NaOH$: вначале слабо, сильнее с увеличением содержания B_2O_3 до 14% и значительно сильнее в дальнейшем.

Отсюда следует, что для повышения стойкости стекла (гла-

зури) замена SiO_2 борным ангидридом целесообразна только до известного предела.

Из этого краткого обзора не трудно установить, что строгой пропорциональности между количественным содержанием того или иного окисла в стекле и химической стойкостью его не наблюдается. Для общей же ориентировки в определении химической стойкости стекла (глазури) можно пользоваться указанным выше правилом, устанавливающим зависимость растворимости стекла от степени растворимости входящих в него металлических окислов.

Следует отметить, что стекла (глазури), обладающие высокой химической стойкостью, характеризуются лучшими диэлектрическими свойствами и высокой механической прочностью, в первую очередь повышенной твердостью и, наоборот, химически неустойчивые стекла (глазури) соответственно обладают пониженной твердостью. Таковы, например, свинцовые глазури.

Глава III

ОКРАСКА И ГЛУШЕНИЕ СТЕКЛА (ГЛАЗУРИ)

1. ТЕОРИЯ ОКРАШИВАНИЯ СТЕКЛА (ГЛАЗУРИ)

Известно, что пучок света при прохождении через стеклянную пластинку частично отражается, частично поглощается, остальная часть по выходе из стеклянной среды вновь отражается второй ее поверхностью.

Потеря света при этом есть функция: 1) химического состава стекла, 2) толщины его слоя, 3) углов падения и преломления и 4) прозрачности стекла, причем прозрачность является основным из факторов: чем прозрачнее стекло, тем больше оно пропускает света.

Например, если пропускать через красное стекло световой луч, то на экране будет видна только одна красная часть спектра. Это показывает, что красное стекло пропускает только красный цвет, а остальные цвета поглощает. Стекло, окрашенное в зеленый цвет, пропускает только зеленые лучи и поглощает другие цвета спектра и т. д.

Окраска стекла зависит от природы красителей, вводимых в стекло, и от химического состава стекла. Известно, что один и тот же краситель сообщает стеклам (глазурям) разного состава разный цвет (см. ниже). Для характеристики окраски стекла достаточно определить его прозрачность (или степень поглощения) по отношению к отдельным цветам спектра.

На рис. 6 представлены кривые абсорбции света в стекле. На оси абсцисс отложены линии спектра, отвечающие определенной длине световой волны, а на оси ординат—величина поглощения (абсорбции), которая соответствует различным частям спектра. Получающиеся кривые характеризуют степень поглощения или прозрачности стекла. Подъем кривой означает, что в данной области спектра исследуемое стекло поглощает очень много света. По мере приближения кривой абсорбции к оси абсцисс, поглощательная способность окрашенного стекла падает, а прозрачность увеличивается. Лучи, которые пропускаются окрашенным стеклом, придают ему соответствующий цвет.

Итак, отдаленная от оси абсцисс область кривой есть область поглощения света, область же кривой, близкая к оси абсцисс, есть зона прозрачности стекла, которая и определяет цвет окрашенного стекла.

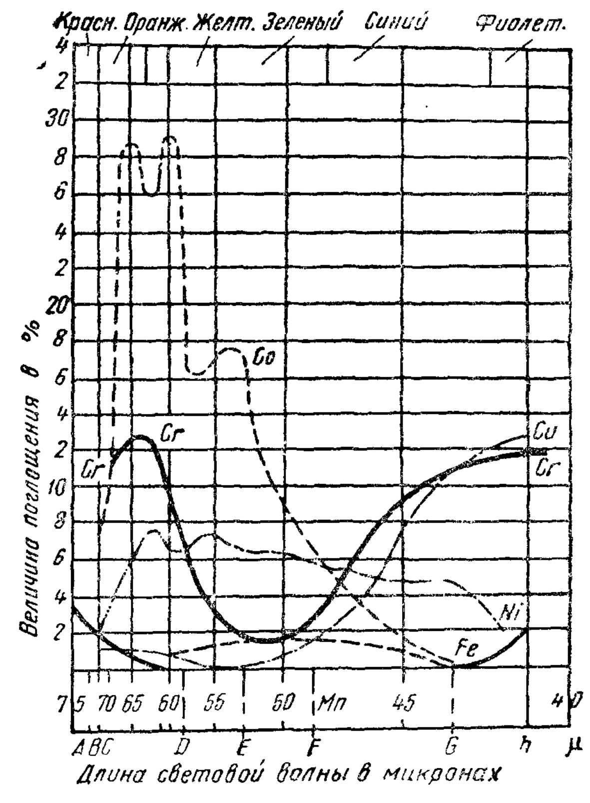


Рис. 6. Кривые поглощения света.

Таким образом, окраска стекла (глазури) обусловливается присутствием в нем красителей, вызывающих избирательное поглощение света в видимой части спектра.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ОКРАШИВАНИИ СТЕКЛА (ГЛАЗУРИ)

Окраска стекла есть физико-химический процесс. Химизм окраски состоит в том, что некоторые красители вступают во взаимодействие с кремнеземом расплава, образуют соответствующие силикаты, которые сообщают стеклу тот или иной цвет. Такие красители, которые входят в состав молекулы стекла, можно назвать *молекулярными*. Таким образом, стекло, окрашенное молекулярными красителями, представляет собой истинный раствор.

Другие же красители растворяются в стекле, не вступая с ним в химическое соединение. Для полного и равномерного их распределения в стекольном расплаве, в целях создания равномерной окраски, необходимо, чтобы красители находились в мелкораздробленном, дисперсном состоянии; поэтому их называют *дисперсоидными* или *коллоидными*. Стекло, окрашенное дисперсоидными красителями, представляет собой коллоидный раствор. В последнем случае стекло показывает эффект Тиндаля.

При вторичной термической обработке окраска первого типа не изменяется, окраска же второго типа изменяется: она проявляется именно при вторичном подогреве, называемом в технике «наводкой» (см. ниже окрашивание медью).

Наконец, есть красители, которые практически не вступают во взаимодействие с компонентами расплава и в нем не растворяются. Природа окраски ими стекла напоминает глушение. Оставаясь в мелкораздробленном взвешенном состоянии, как в масляных красках, эти красящие пигменты отличаются высокой кроющей способностью. Эта группа красителей относится к типу шпинелевых и применяется главным образом для подглазурных красок.

На окраску стекла (глазури) влияет его химический состав. Работы П. П. Федотьева и А. А. Лебедева [62] доказывают, что способность поглощать свет и связанная с ней окраска стекла при одном и том же красящем окисле меняются, если в молекуле стекла заменить один щелочный окисел другим. Предметом исследования П. П. Федотьева и А. А. Лебедева служили свинцовые стекла, которые они окрашивали различными хромофорами. Чтобы проследить, как влияет тот или иной щелочный окисел на окраску, в стекло попеременно вводились различные окислы группы $R_2O(Li_2O, K_2O, Na_2O)$ и изучался меняющийся при этом характер спектра поглощения. В результате этих исследований установлено, что по мере повышения атомного веса щелочного металла в молекуле стекла, например, от лития через натрий к калию, спектр перемещается от красного к фиолетовому, т. е. из области спектра с длинной волной в область спектра с короткой волной. Такая же закономерность, правда, менее ярко выраженная, выведена П. П. Федотьевым и А. А. Лебедевым при замене щелочно-земельных металлов, при том же щелочном окисле.

А. А. Кефели [29] установил, что кривая спектрального поглощения увеличивается по мере возрастания ионного радиуса стеклообразующего щелочного металла. Поэтому литиевое стекло окрашивается слабее, чем натриевое или, тем более, калиевое (ионный радиус уменьшается от лития через натрий к калию).

В отношении двувалентных металлов такой закономерности не наблюдается.

Окраска глазури при одном и том же красителе изменяется в зависимости от состава глазури—основы. Так, например, окись

меди окрашивает бессвинцовые борные глазури в бирюзовый цвет, а при отсутствии глинозема—в глубокий лазурный цвет, а свинцовая глазурь при этом окрашивается в зеленый цвет. Окись марганца окрашивает эти глазури соответственно в фиолетовый и коричневый цвета.

В цинковых глазурях коричневая окраска, вызванная окисью никеля, при повышенном содержании окиси цинка переходит в пурпуровый, а затем—в синий цвет.

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ДИСПЕРСОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ

Окись кобальта сообщает стеклу наиболее сильное избирательное поглощение. 0,1% CoO создает светопоглощение стекла более сильное, чем значительно большие концентрации других красящих окислов.

Как видно из кривой поглощения света (рис. 6), кобальтовое стекло чрезвычайно сильно поглощает свет в оранжевой, желтой и зеленой частях спектра и обладает прозрачностью в крайней красной и фиолетовой его частях. Поэтому кобальт сообщает стеклу сине-фиолетовую окраску с красноватым оттенком.

Из *хромистых соединений* наибольшее практическое применение в качестве красителей глазурей имеют окислы хрома, калиевые и натриевые хроматы и бихроматы $(K_2, Na_2)Cr_2O_7$. Хроматы и бихроматы $(K_2, Na_2)CrO_4$, ввиду относительно легкой растворимости пригодны только для фриттованной глазури.

Как видно из кривой поглощения света, максимум поглощения хромовых стекол находится в желтой и фиолетовой частях спектра, а наивысшая прозрачность лежит в зеленой его части. Избирательное поглощение хрома значительно слабее чем кобальта, поэтому интенсивная окраска стекла (глазури) достигается при значительном содержании окислов хрома. Последние отличаются относительной неустойчивостью. Равновесие $2CrO_3 \rightleftarrows Cr_2O_3 + 1{,}5O_2$ смещается в зависимости от характера газовой среды в ту или другую сторону и этим обусловливается пестрота хромовой окраски: CrO_3 сообщает желтую, а Cr_2O_3—зеленую окраску.

Из *соединений марганца* применяются пиролюзит MnO_2 и марганцевокислый калий $KMnO_4$. Чаще применяется пиролюзит из-за его дешевизны и, главное, нерастворимости в воде, что очень важно для сырых глазурей. Красящим началом этих соединений служит окись марганца Mn_2O_3, которая образуется в результате термического разложения MnO_2 или $KMnO_4$. Практически, однако восстановление MnO_2 идет частично еще дальше—до закиси марганца MnO, которая окрашивает стекло в светло-фиолетовый цвет. Поэтому, а также в силу незначительного избирательного поглощения, для придания стеклу (глазури) более темной окраски приходится вводить некоторый избыток MnO_2 (4—6%), чтобы компенсировать потерю от частичного восстановления, которое всегда имеет место в газовой атмосфере печи, из-за наличия в продуктах горения большего или меньшего количества C и CO. При введении больших количеств пиролюзита (выше 6%) получаются люстро-подобные стекла с металлическим блеском.

Легкая восстанавливаемость окислов марганца $2MnO_2 \rightleftarrows Mn_2O_3 \rightleftarrows 2MnO + 0{,}5O_2$ вызывает пестроту в окраске глазури (стекла). Стекло, окрашенное марганцем, показывает максимум поглощения в зеленой части спектра и, наоборот, прозрачно для фиолетовых и красных лучей. Кривая поглощения сильно зависит от состава глазури (стекла). Например, бессвинцовая глазурь в присутствии калия окрашивается в розовый цвет, а в присутствии натрия она приобретает фиолетовый оттенок.

Окислы железа отличаются еще большей неустойчивостью. Смещение равновесия $2Fe_2O_3 \rightleftarrows 4FeO + O_2$ в ту или иную сторону вызывает самую различную окраску стекольного расплава. Поэтому, в зависимости от газовой атмосферы печи, стекло получает различные оттенки, обусловливаемые преобладанием FeO или Fe_2O_3: окись железа дает минимум поглощения в желтой части, а закись—в сине-зеленой части спектра.

Как уже отмечалось, окислы железа, марганца и хрома отличаются большей или меньшей способностью переходить из одной степени окисления в другую и вызывать различные оттенки в окрасках, в зависимости от газовой среды обжига. Указанные красители являются достаточно эффективными при окраске толстостенных стеклянных изделий. Применение же каждого из этих окислов в отдельности для окраски глазурей, толщина слоя которых составляет 0,10—0,20 *мм,* довольно ограничено. Для увеличения кроющей способности указанных окислов их обычно применяют совместно в комбинациях: $Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + MnO_2$ либо $Fe_2O_3 + MnO_2$, либо $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$; часто применяют природный краситель—хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$. Явления поглощения, вызываемые комбинированным действием окрашивающих окислов, обусловливаются образованием соединений типа шпинелей, которые и обеспечивают вполне устойчивую равномерную коричневую окраску глазури (см. ниже).

Окислы никеля применяются главным образом в виде Ni_2O_3 и NiO, причем окрашивающим началом служит закись никеля, которая сообщает стеклу (глазури) разные цвета—от фиолетового до красно-коричневого, в соответствии с кривыми поглощения.

Уран, если он находится в стекле в виде иона уранила UO_2^{2+}, придает стеклу флуоресцирующую желто-зеленую окраску (в проходящем свете—желтую, в отраженном—зеленую).

Если уран содержится в видеураната, то он окрашивает стекло в желтовато-оранжевый цвет без флуоресценции. Обычно

уран в силикатных стеклах (глазурях) присутствует в виде смеси уранила и ураната.

Медь как краситель занимает промежуточное положение. Она известна как молекулярная краска и как дисперсоид. В качестве красителей находят применение окислы меди Cu_2O (закись), CuO (окись) и их соли. Закись меди окрашивает стекло в кровяно-красный цвет, но окрашивание ею представляет большие затруднения, ввиду легкой окисляемости закиси в окись, которая придает синий или зеленый цвет. Поэтому для предупреждения окисления Cu_2O производится добавка восстановителей (закиси олова, угля и других веществ). Подобно золоту, закись меди или ее соли могут при восстановлении давать в стекле коллоидный раствор металлической меди.

Получение равномерной и устойчивой красной окраски стекла и глазури является очень сложной задачей, поэтому следует на этом вопросе остановиться более детально. Если нагреть до 400—500° в восстановительной среде глазурь, содержащую окись меди, то последняя при этом восстанавливается до мелкодисперсной металлической меди. При повторном нагреве этой глазури до 950° медь растворяется в расплаве с образованием фритты серого цвета. Если полученную фритту в тонкоизмельченном виде смешать с 1% окиси олова или железа, то при прокаливании ее в атмосфере воздуха она приобретает красивый красный цвет. Отсюда можно сделать вывод, что окись олова или железа окисляют металлическую медь в закись, согласно уравнениям:

$$2Cu + SnO_2 = Cu_2O + SnO$$

или

$$2Cu + Fe_2O_3 = Cu_2O + 2FeO$$

Таким образом, красящим началом здесь служит закись меди, а окислам олова или железа отводится роль окислителей коллоидной металлической меди.

По мнению других исследователей красящим началом служит именно восстановленная мелкодисперсная (коллоидная) медь. Роль окислов олова и железа заключается в том, что они облегчают выделение и диспергирование коллоида в глазури и стабилизируют коллоидное состояние, препятствуя окислению меди во время обжига и охлаждения.

Благодаря тому, что теплота окисления олова в 2 раза больше теплоты окисления железа (соответственно 63,5 и 32,6 *кал*) окись олова обладает большей химической активностью и является лучшим диспергирующим и стабилизирующим средством, чем окись железа. Это подтверждается и на практике.

Наиболее доступным красителем для окраски глазури в красный цвет является красная окись железа. Чтобы сообщить красной железистой краске большую устойчивость, следует применять смесь окиси железа и окиси цинка в соотношении, соответствующем соединению $ZnO \cdot Fe_2O_3$—франклиниту, обладающему устойчивой шпинелевой кристаллической решеткой.

Для получения этой краски смесь, состоящую из 88% железного купороса ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) и 12% окиси цинка, обжигают при температуре 650—700°, желательно в окислительной газовой среде. Продукт обжига промывают до исчезновения ионов SO_4'', во избежание опалесценции и вспучивания глазури.

Что при указанной относительно низкой температуре действительно происходит химическое взаимодействие между ZnO и Fe_2O_3 с образованием феррита цинка, подтверждается указаниями в литературе [17а].

Этот краситель вводится в глазурь от 4 до 6%. Рекомендуемая температура обжига 850 — 920° в окислительной газовой среде. При более высокой температуре цвет меняется.

На чистоту тона существенное влияние оказывает химический состав глазури. Так, например, окислы кальция и цинка изменяют красную окраску в желтовато-коричневую. Глинозем, наоборот, способствует чистоте красного тона. Бессвинцовая глазурь менее пригодна для получения красного цвета.

Из других красных красителей следует отметить хромово-кислый свинец (до 30%), а также селен и его соединения, причем селеновые красители применяются преимущественно в качестве красящего пигмента для подглазурных красок.

Природа крашения селеном носит дисперсоидный (коллоидный) характер. В присутствии солей кадмия ($CdCO_3$) и серы при обжиге до 350°, вероятно, образуются устойчивые селенид и сульфид кадмия.

Примерный состав красного селенового пигмента следующий (в %): $CdCO_3$—80; Se—5 и S—15.

Анализ красящего действия окислов металлов с переменной валентностью приводит нас к общему выводу, что окислы одного и того же металла, в зависимости от степени его окисления (валентности) и размера радиуса катиона, сообщают стеклу одного и того же состава различную окраску. В случае, если радиус катиона меньший (более высокая валентность), окрашенное стекло делается более прозрачным для лучей света с более длинной волной и, наоборот, оно более прозрачно для лучей с более короткой волной, если радиус катиона больший (меньшая валентность).

Так, например, Cr^{6+} и Fe^{3+} придают стеклу желтый цвет, а Cr^{3+} и Fe^{2+}—зеленый. Cu^{2+} окрашивает стекло в синий цвет, а Cu^{+} — в красный. Mn^{3+} сообщает стеклу фиолетовый цвет, а Mn^{2+} — розовато-фиолетовый.

С точки зрения кристаллохимии более высокая координация красящего элемента обусловливает окраску, прозрачную для лучей света с длинной волной, а более низкая координация дает окраску, прозрачную для коротковолновых световых лучей. Так,

например, никель окрашивает натриевые стекла (глазури) в коричневые тона, а калиевые стекла — в яркофиолетовый цвет. В первом случае Ni входит в стекло с шестерной координацией, а во втором — с четверной. Точно так же изменения окраски, вызываемые марганцем (от розового до фиолетового, в зависимости от состава глазури) и кобальтом (от розового до синего) связаны с соответствующим изменением координационного числа с 6 до 4.

4. КРАСИТЕЛИ ШПИНЕЛЕВОГО ТИПА

Сущность получения этого вида красок основана на том, что в результате обжига смеси различных окислов группы R_2O_3 и RO образуются соединения типа шпинелей $RO \cdot R_2O_3$. Изоморфное строение этих соединений способствует созданию непрерывного ряда твердых растворов. Высокая прочность кристаллической решетки шпинелей делает их стойкими при высоких температурах. Малая растворимость соединений этого типа в силикатном расплаве обусловливает их высокую кроющую способность и делает особенно пригодными для керамических красок.

В качестве красителей шпинельного ряда применяются следующие металлические окислы: Fe_2O_3 (FeO), Cr_2O_3, NiO, MnO_2, CoO, CuO, ZnO.

Различные сочетания этих окислов в различных количественных соотношениях обеспечивают получение целой гаммы цветов: от черного до коричневого.

Красители шпинелевого типа известны очень давно, но природа их действия установлена относительно недавно. В этой области имеется ряд исследований, из коих следует отметить работы С. Г. Туманова [44]. Им получена целая серия голубых кобальтовых и розовых хромовых красителей на основе смесей: $CoO — Al_2O_3$; $CoO — MgO — Al_2O_3$; $CoO—ZnO—Al_2O_3$; $Al_2O_3—Cr_2O_3$; $MgO—Al_2O_3—Cr_2O_3$; $ZnO—Al_2O_3—Cr_2O_3$.

По интенсивности окраски и чистоте тона первое место занимают цинковые красители, последнее—кобальтовые шпинели и хромовые корунды; магнезиальные красители занимают промежуточное положение.

Получение абсолютно черного цвета возможно только при условии полного поглощения телом всех цветов спектра. Достичь полного поглощения света при помощи одного какого-либо металлического окисла до сих пор практически не удается. Только на комбинированном погашении цветов удачно подобранной смесью окислов железа, хрома, кобальта, меди, никеля и марганца можно получить окраску, приближающуюся к чисто черному цвету.

Если отдельные окислы неправильно подобраны или не совсем правильно согласованы, то это ведет к остаточной световой прозрачности в определенных областях спектра, которая проявляется в виде побочной окраски. Так, например, если в смеси имеется

избыток кобальта, то окраска приобретает синий оттенок. Точно так же черная краска принимает зеленоватый или коричневый оттенок, если в смеси имеется соответственно избыток окислов хрома, железа или никеля. Различное поведение при высоких температурах отдельных красителей, составляющих смеси, создает опасность для появления различных оттенков окраски глазури. Практически почти невозможно устранить оттенки и создать при высоких температурах устойчивую черную краску.

В связи с тем, что регулировать температурный режим обжига глазури в промышленных печах очень трудно, непосредственная окраска глазури в черный цвет практикуется редко. Черное покрытие достигается обычно за счет применения подглазурных керамических красок, для которых температурный режим обжига, по условиям технологического процесса, регулируется значительно легче.

Чисто коричневую, так же как и черную окраску глазури нельзя получить при помощи одного какого-либо красителя (металлического окисла). Коричневые красители чаще всего состоят из смеси окислов железа и хрома. Например, кальцина, изготовляемая Дулевским красочным заводом, состоит из 54% Cr_2O_3 и 46% Fe_2O_3. Применяется также природный хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Кроме смеси окислов хрома и железа, в качестве коричневой краски применяются различные сочетания других окислов, например, железа и марганца. Еще лучшие результаты дает смесь окислов железа, хрома и марганца (пиролюзита). Смесь этих окислов, в зависимости от заданной интенсивности окраски глазури, вводится в количестве от 6 до 9%. Для окраски фритты в шихту следует вводить несколько больше красителей.

Химия процесса крашения в коричневый цвет вполне аналогична крашению в черный цвет и основана на образовании соответствующих шпинелей или, вернее, их твердых растворов.

Хромовая зелень также относится к сложным красителям шпинелевого типа. Она состоит из смеси окислов кобальта и хрома. В результате пирохимических реакций получается ряд твердых растворов шпинелевого типа. Изменение количественных соотношений отдельных компонентов смеси позволяет создать целую гамму цветов от зеленого до синего с различными оттенками. Эти красители обладают значительно большей кроющей способностью, чем каждая составляющая в отдельности (CoO, Cr_2O_3). Для получения достаточно интенсивной окраски можно ограничиваться добавкой их в количестве 1—1,5% при помоле. Интенсивность окраски можно ослабить введением глушителей.

Краски эти, очень красивые и ценные, отличаются высокой устойчивостью в отношении влияния атмосферных агентов, газовой среды печи и силикатного расплава. Поэтому они применяются в производстве подглазурных красок.

5. ГЛУШЕНИЕ СТЕКЛА (ГЛАЗУРИ)

Задача глушения состоит в том, чтобы уничтожить прозрачность стекла (глазури). Поэтому в качестве глушителей применяются такие вещества, которые способны создавать в стекле (глазури) многочисленные мельчайшие кристаллические центры, или вовсе нерастворимые в нем, или растворимые при очень высоких температурах, а затем выкристаллизовывающиеся при охлаждении. По мере понижения температуры число кристаллических центров быстро увеличивается, происходит равномерное и густое рассеивание их по всей массе и образование глухого непрозрачного стекла (глазури).

В отличие от обычного расстекловавшегося («рухлого») стекла, в котором кристаллические образования находятся в виде отдельных крупных включений (гнезд), в глухом стекле мельчайшие кристаллические зародыши равномерно распределены по всей массе и поэтому оно кажется окрашенным в густой молочный цвет.

Глушение отличается от окраски дисперсоидными красителями тем, что последние, будучи в сильно дисперсном состоянии, растворяются в стекле, образуя с ним коллоидный раствор; мелко же раздробленные частицы глушителей в стекле не растворяются, а остаются в нем во взвешенном состоянии.

В качестве глушителей глазури (стекла) применяются: двуокиси олова (SnO_2), титана (TiO_2), циркония (ZrO_2), циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$, фториды—плавиковый шпат CaF_2 и криолит $3NaF \cdot AlF_3$, фосфаты, окись сурьмы Sb_2O_3 и др.

Наиболее интенсивное глушение дает двуокись олова. Степень глушения стекла (глазури) зависит от его состава: богатые кремнеземом глазури растворяют в себе SnO_2, и поэтому они остаются прозрачными даже при присадке от 3 до 6% SnO_2. Глушению глазури в этом случае способствуют Al_2O_3, CaO и ZnO. Как показывают исследования, при содержании 0,67 *мол* Al_2O_3 двуокись олова в глазури практически нерастворима (такое высокое содержание Al_2O_3 в глазури не практикуется, но оно характеризует в данном случае природу явлений). Глушащее действие SnO_2 усиливается в присутствии фторидов. Общая присадка SnO_2 обычно не превышает 5—6%.

Кроме SnO_2, хорошие результаты дают другие глушители. Довольно равномерное и устойчивое глушение дает Sb_2O_3, однако ядовитость сурьмы препятствует ее широкому применению. Удовлетворительные покрытия дает двуокись титана, особенно вместе с окисью цинка ($TiO_2 : ZnO = 1 : 2$). В условиях восстановительной газовой среды TiO_2 переходит в низшую степень окисления и сообщает глазури темную (синевато-серую) окраску.

Для усиления кроющей способности двуокиси титана производится присадка окиси цинка. Роль ZnO, очевидно, состоит в том, что она, взаимодействуя с TiO_2, образует соединение $2ZnO \cdot TiO_2$, обладающее кристаллической решеткой типа шпинелей. Высокая прочность шпинелевой структуры делает это соединение мало растворимым в силикатном расплаве и устойчивым против восстановительной газовой среды, в результате чего увеличивается кроющая (глушащая) способность двуокиси титана и предотвращается появление синевато-серой окраски, связанной с переходом TiO_2 в окислы с более низкой степенью окисления.

А. А. Аппен [5] считает, что глушащее действие TiO_2 обусловливается координацией, в какой титан находится в стекле. Он допускает существование в нем двух координационных форм титана Ti_6^{4+} и Ti_4^{4+}. Чем выше основность и в особенности щелочность стекла (глазури), тем большая часть титана способна переходить из шестерной координации в четверную (тетраэдрическую). Другими словами, в этом случае TiO_2 изоморфно замещает SiO_2 и переходит в стеклообразное состояние. Если титан находится в стекле в шестерной (октаэдрической) координации, несвойственной рутилу, то TiO_2 производит сильное глушение. Необходимым условием для выкристаллизовывания кристаллов рутила из силикатного расплава (глазури) является правильно подобранный состав глазури. Более интенсивные глушения вызывают титановые глазури, содержащие ZnO и MgO, способствующие сохранению титана в шестерной координации. Окислы щелочных металлов (особенно окись калия), способствуют переходу Ti_6^{4+} в Ti_4^{4+} и резко ослабляют заглушенность глазури. Эта точка зрения, развиваемая Аппеном, вполне вероятна. Однако возможно, что в присутствии ZnO и MgO образуются соединения шпинелевого типа $2ZnO \cdot TiO_2$ и $2MgO \cdot TiO_2$, на образование которых указывалось выше. Для окончательного разрешения вопроса о природе глушения глазурей двуокисью титана требуются дальнейшие исследования с привлечением микроскопического, рентгенографического и прочих методов структурного анализа.

З. А. Носова и М. Е. Яковлева [36] указывают, что для некоторых составов глазурей двуокись титана является хорошим глушителем (см. гл. VII), причем, как это ими установлено, способность глушения TiO_2 зависит от температуры: при 1100° расплав глазури характеризуется наличием равномерно распределенной тонкокристаллической фазы, представленной титанитом (сфеном) $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$. Преобладающие размеры кристаллов — до 1μ и редко 2 — 3 μ. При 1150 — 1200° титановая глазурь состоит только из стекла желтоватого цвета, и кристаллические образования отсутствуют. Здесь глушащим началом служит эмульсия, образующаяся при плавлении титанита. Температурный участок равновесия между твердой и жидкой фазами титанита лежит в пределах 1127—1142°. Как показывают исследования под электронным микроскопом, титановая глазурь при этой

температуре состоит из мелких капель стекла диаметром 0,2—0,4μ, имеющих состав, отличный от окружающего их стекла.

Для глушения глазури применяются также циркониевые глушители (двуокись циркония ZrO_2 и циркон $ZrO_2 \cdot SiO_2$).

В результате исследований природы глушения цирконом, проведенных З. А. Носовой и М. Е. Яковлевой [36], выявлено, что:

1. Глушение глазури определяется наличием в ней равномерно распределенных тонкокристаллических фаз. Состав кристаллических фаз зависит от химического состава глазури: в случае содержания в глазури выше 54% SiO_2 и не более 20% Na_2O+K_2O, растворившаяся в расплаве часть циркона вновь выделяется при охлаждении. При содержании же SiO_2 менее 52,3%, а Na_2O+K_2O в пределах 13—24%, из расплава выкристаллизовывается бадделеит ZrO_2. С увеличением содержания щелочных окислов выше 20% и SiO_2 более 54%, циркон, введенный в шихту в количестве 20%, при охлаждении как фритты, так и глазури не выкристаллизовывается.

2. Степень заглушенности циркониевой глазури находится в прямой зависимости от количества циркона, который перешел в расплав и от выкристаллизовавшихся из него, равномерно распределенных тонкодисперсных зерен (вторичные кристаллы). Остаточные же (первичные) кристаллы циркона заметного глушения не вызывают.

По этому признаку авторы различают следующие степени глушения: а) высшая степень, когда весь циркон шихты перешел в расплав; при этом кристаллическая фаза представлена бадделеитом; б) хорошая заглушенность, когда незначительная часть циркона находится в виде остаточных кристаллов, а основная часть перешла в расплав; при этом кристаллическая фаза представлена цирконом (содержание щелочей 11—16%); в) недостаточная заглушенность, когда значительная часть циркона находится в виде остаточных зерен; кристаллическая фаза представлена цирконом (глазурь — тугоплавкая содержит около 6% щелочей).

3. Структура легкоплавких глухих циркониевых глазурей, независимо от температуры обжига, характеризуется неравномерным распределением кристаллических центров на поверхности. Наряду с участками, состоящими преимущественно из одной стекловатой фазы, при незначительном содержании не соприкасающихся между собой кристалликов, встречаются, наоборот, скопления кристаллов, сцементированных небольшим количеством стекла.

В толще глазури кристаллическая фаза распределена значительно равномернее, чем на поверхности. Характер распределения кристаллов в сильной степени зависит от температуры, что, вероятно, связано с изменением вязкости расплава. С повышением температуры обжига от 1100 до 1250° количество кристаллической фазы уменьшается, а размеры кристаллов увеличиваются.

Исследованиями указанных авторов установлено, что бадделеит образует более мелкие зерна, чем циркон, и поэтому обладает большей глушащей способностью. Здесь играет также некоторую роль и то, что показатель светопреломления бадделеита выше, чем циркона (соответственно 2,20 и 1,9—2,0).

Таким образом, из исследований З. А. Носовой и М. Е. Яковлевой следует, что для обеспечения более интенсивного глушения циркониевой глазури, обжигаемой при температуре 1100—1250°, циркон должен вводиться в шихту для фриттования, что обеспечивает более полное его растворение и последующее выделение из расплава мелкокристаллических зерен.

Наша практика по получению глухих более легкоплавких борсодержащих глазурей (политой обжиг 900—1000°, см. гл. VII) показывает, что введение циркона в фритту не улучшает заглушенности глазури. Наоборот, лучшие результаты достигаются при присадке циркона во время помола фритты. Однако глазурь становится при этом более склонной к свертыванию в силу плохой растворимости циркона. Для лучшей заглушенности глазури рекомендуется одновременно вводить материалы, содержащие глинозем как-то: фарфоровый бой, каолин и пр., в количестве 2—3% в пересчете на Al_2O_3.

Наши наблюдения также показывают, что введение одновременно с цирконом фтора в виде кремнефторида натрия заметно ослабляет заглушенность глазурей, в то время, как указанными выше исследователями достигнута хорошая заглушенность глазурей при одновременном введении циркона и фторидов.

Подобное различное поведение одних и тех же глушителей в разных глазурях лишь подтверждает высказанную ранее мысль о том, что глушащая способность того или иного компонента тесно связана с составом основного стекла (глазури) и с температурой обжига.

Особенно хорошие результаты в отношении степени заглушенности и качества разлива получаются при введении комбинированного глушителя—смеси циркона и фосфатов (см. гл. VII).

Подобное действие кремнефторида натрия и фосфатов находится в полном соответствии с отмеченными ниже особенностями присутствующего в глазури борного ангидрида, облегчающего глушение фосфатами и затрудняющего глушение фторидами.

В качестве глушителей глазури также применяются фториды. Большинство исследователей объясняет глушащее действие фторидов выделением кристаллов NaF и CaF_2, возможно, и других фторидов ZnF_2, BaF_2 и пр. [19]. Влияние отдельных двувалентных окислов на степень глушения стекла фторидами можно расположить в таком порядке по степени возрастания глушения: MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, PbO.

Борный ангидрид при замене им кремнезема сильно ослабляет глушение фторидами, также ослабляют глушение щелочи (Na_2O и особенно K_2O).

Окись алюминия действует на глушение благоприятно. Некоторые исследователи усматривают роль Al_2O_3 в том, что он является стабилизатором—способствует образованию мелких шарообразных кристаллов фторидов (NaF и CaF_2). В отсутствии глинозема фтористые соединения выделяются в виде крупных скелетообразных кристаллов, ослабляющих кроющую способность фторидов, однако, вид выделяющихся кристаллов определяется больше условиями термической обработки, чем составом основного стекла (глазури).

Глушащее действие фосфатов основано на том, что фосфатное стекло обладает ограниченной растворимостью и отличается удельным весом от основной массы стекла. Поэтому отдельные капельки его остаются во взвешенном состоянии, в виде эмульсии, и этим сообщают стеклу (глазури) молочно-белую окраску. При высокой температуре эмульсия растворяется в стекле и тогда стекло теряет равномерность глушения. Неустойчивость и недостаточная интенсивность глушащего действия фосфатов обусловливает ограниченное применение их в качестве глушителей стекла (глазури).

Следует избегать присадки слишком больших количеств фосфатов кальция, так как они увеличивают тугоплавкость глазури, вызывают расстекловывание и неблагоприятно влияют на термические и упругие ее свойства.

Интенсивность глушения тем выше, чем больше разница между коэффициентами преломления основного стекла и глушителя. Поэтому для уменьшения коэффициента преломления основного стекла (глазури) следует вводить такие компоненты, как B_2O_3 и Al_2O_3, обладающие низкими коэффициентами преломления. Кроме того, увеличивая вязкость стекольного расплава, глинозем способствует удержанию «эмульсии», т. е. играет роль стабилизатора при высоких температурах[1]. Показатели преломления отдельных глушителей в глазурях составляют: SnO_2—2,04; ZrO_2—2,30; Sb_2O_3—2,09 и TiO_2—2,52—2,76, в то время как показатель преломления стекловидной основы равен 1,50—1,55. Такая большая разница между показателями преломления глушителей и стекловидной основы в значительной степени усиливает кроющую способность глушителей ряда глазурей.

---

[1] Автору удалось в заводских условиях добиться равномерного и устойчивого глушения стекла на основе Кукисвумчоррского апатита [12].

Глава IV

НАПРЯЖЕНИЯ В ГЛАЗУРНОМ СЛОЕ И ВЛИЯНИЕ ГЛАЗУРИ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

1. НАПРЯЖЕНИЯ В ГЛАЗУРНОМ СЛОЕ

Глазурованные керамические изделия представляют в изломе два резко очерченных слоя: тонкий—глазурное покрытие и более толстый—собственно-керамический черепок. Эти два слоя совершенно различны как по своей химической природе, так и по строению. Разный химико-минералогический состав обоих слоев обусловливает и различные физические свойства: коэффициент термического расширения, теплопроводность и др. Этим и объясняется трудность подбора глазури, вполне согласованной с керамической основой.

Ангобированные керамические изделия, накладные стекла тоже представляют собой двухслойные изделия, однако, в них оба слоя относительно однородны по своему строению и близки по химическому составу. Но даже и в этих изделиях мы имеем довольно часто высокий процент брака, связанный с несопряженностью обоих слоев. Тем более трудную задачу представляет получение прочного соединения двух совершенно разнородных слоев—глазури и керамики.

Чтобы уяснить себе природу явлений, необходимо разобраться в тех физико-химических процессах, которые имеют место в промежуточном слое между покрытием и основой.

Пока глазурное покрытие при медленном охлаждении окончательно еще не застыло и находится в состоянии пластичности, оно не может препятствовать изменению формы керамической основы. Последняя, следовательно, сжимается свободно, соответственно своему коэффициенту термического расширения. Однако по мере того, как глазурное покрытие при охлаждении теряет свою подвижность, дальнейшее смещение собственно керамической основы в плоскости соприкосновения с глазурью делается невозможным, так как оба слоя между собой уже сцементированы. Казалось бы, что при одинаковых коэффициентах термического расширения обоих слоев никаких напряжений возникать не должно. Тем не менее иногда глазурь с меньшим коэф-

фициентом расширения склонна к цеку, а с большим,—наоборот, цека не дает. Очевидно, здесь имеют место и другие факторы.

Известно, например, что наружная поверхность изделий охлаждается быстрее ядра, независимо от природы вещества. Однако, если теплопроводность вещества (например, металла) достаточно велика, то разность температур практически настолько ничтожна, что изделие небольшой толщины не испытывает существенных напряжений при охлаждении. Наоборот, стекло (глазурь), обладающее очень малой теплопроводностью, испытывает при резком охлаждении настолько значительные напряжения, что оно разрывается на куски. Результаты возникающих напряжений сказываются даже спустя длительное время. Не всегда цек на глазури появляется сразу по выгрузке изделий из печи, иногда только с течением времени. Если керамика сама по себе в значительной степени чувствительна к резким изменениям температуры, то такая сложная резко разнородная система, как глазурь—керамика, обладает еще большей чувствительностью, особенно резко проявляющейся при разных коэффициентах термического расширения обоих слоев. Если этот коэффициент у керамики меньше, чем у глазури, то последняя при охлаждении находится в растянутом состоянии и претерпевает напряжение разрыва. Так как свободное смещение вдоль поверхности контакта невозможно, а застывшая глазурь (стекло) значительно слабее сопротивляется разрыву, чем сжатию, то при достижении напряжений, превышающих допустимые пределы упругости и прочности, неэластичная корка лопается.

Упругость глазури имеет очень большое значение: она компенсирует в значительной мере не только напряжения, возникающие в контактном слое, в связи с разностью коэффициентов расширения глазури и керамики, но и силы, возникающие при механическом воздействии. Образование цека глазури в значительной степени зависит от ее прочности и упругости. Чем выше сопротивление растяжению и упругие свойства глазури, тем она лучше сопротивляется возникающим в ней напряжениям разрыва.

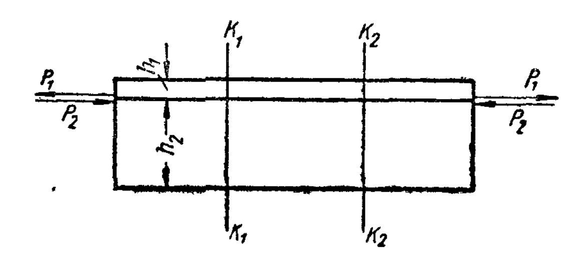
Имеющие в глазурованных изделиях место внутренние напряжения могут быть представлены следующим образом [14]:

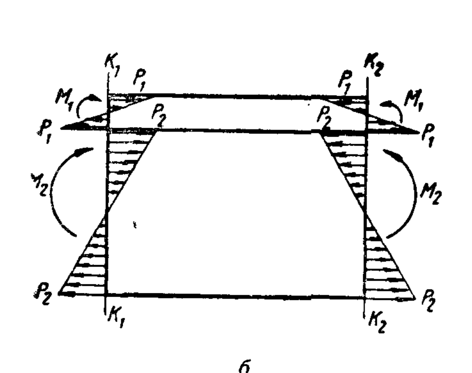
Предположим, что мы имеем плоскую плитку, покрытую глазурью, склонной к цеку, что коэффициент линейного расширения глазури больше коэффициента линейного расширения черепка и при охлаждении происходит изгиб плитки с вогнутостью в сторону глазури (рис. 7).

В расчетах мы принимаем, что деформация глазури и черепка подчиняется закону Гука, а также, что глазурь отделена от керамической основы границей раздела и промежуточный слой отсутствует.

Обозначим: h_1—толщина слоя глазури (*мм*);
h_2—толщина плитки (*мм*);
b—ширина рассматриваемого элемента (принимаем ее равной единице);
τ—падение температуры (град.);
ρ—радиус кривизны (*мм*);
α_1 и α_2—коэффициенты линейного расширения глазури и черепка;
E_1—модуль упругости глазури (*кг/мм²*);
E_2—модуль упругости черепка (*кг/мм²*);
E_1I_1—жесткость на изгиб глазури (*кг/мм²*);
E_2I_2—жесткость на изгиб черепка плитки (*кг/мм²*).

При охлаждении слой глазури, имеющей больший коэффициент линейного расширения, а следовательно, и сжатия, будет





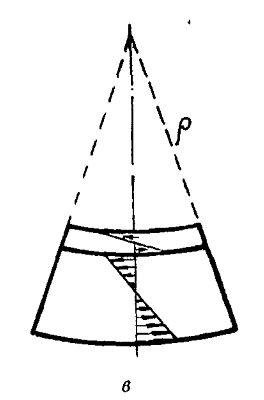


Рис. 7. **Внутренние напряжения глазурованной плитки:** *а*—усилия, возникающие в глазури и черепке в плоскости контакта; *б*—эпюра напряжений, возникающих в глазури и черепке; *в*—эпюра деформации изгиба в результате возникающих напряжений.

подвергаться как изгибу, так и растяжению, а черепок плитки—изгибу и сжатию.

Рассмотрим элемент, вырезанный из плитки двумя поперечными сечениями K_1K_1 и K_2K_2 (см. рис. 7).

Внутренние усилия, в соответствии с теорией изгиба, возни-

кающие в поперечном сечении слоя глазури, можно привести к растягивающей силе P_1 и к моменту M_1, а внутренние усилия в поперечном сечении черепка—к сжимающей силе P_2 и к моменту M_2.

Внутренние усилия глазурованной плитки в целом должны находиться в равновесии, поэтому $P_1 = P_2 = P$; (1)

$$P_1 \frac{h_1}{2} + P_2 \frac{h_2}{2} = M_1 + M_2 \qquad (2)$$

$$\frac{1}{2} P (h_1 + h_2) = M_1 + M_2 . \qquad (3)$$

Согласно теории изгиба, имеем:

$$M_1 = \frac{E_1 I_1}{\rho}; \quad M_2 = \frac{E_2 I_2}{\rho} . \qquad (4)$$

Подставляя значения моментов в уравнение (3), получим:

$$\frac{1}{2} P (h_1 + h_2) = \frac{E_1 I_1}{\rho} + \frac{E_2 I_2}{\rho} . \qquad (5)$$

Для решения уравнений (5) относительно P и ρ необходимо составить второе уравнение.

Предположим, что перепад температур от начала охлаждения до комнатной температуры будет один и тот же, как для глазури, так и для черепка. Примем эту разность температур равной τ, тогда:

$-\alpha_1 \tau$ — термическая усадка единицы длины слоя глазури;

$\frac{P_1}{bh_1} : E_1$ — относительное удлинение слоя глазури от приложенной нагрузки P_1;

$\frac{h_1}{2} \cdot \frac{1}{\rho}$ — удлинение от искривления.

Общее относительное удлинение слоя глазури выразится алгебраической суммой:

$$-\alpha_1 \tau + \frac{P_1}{bh_1 E_1} + \frac{h_1}{2} \cdot \frac{1}{\rho} . \qquad (6)$$

Аналогично для черепка:

$-\alpha_2 \tau$ — термическая усадка черепка;

$-\frac{P_2}{bh_2} : E_2$ — относительное сжатие от приложенной силы P_2;

$-\frac{h_2}{2} \cdot \frac{1}{\rho}$ — укорочение от искривления.

Отсюда общее относительное удлинение черепка составит:

$$-\alpha_2 \tau - \frac{P_2}{bh_2 E} - \frac{h_2}{2} \cdot \frac{1}{\rho} . \qquad (7)$$

Учитывая, что относительное удлинение слоя глазури и черепка должно быть одно и то же, мы получим второе уравнение, приравнивая значения (6) и (7).

$$-\alpha_1 \tau + \frac{P_1}{bh_1 E_1} + \frac{h_1}{2} \cdot \frac{1}{\rho} = -\alpha_2 \tau - \frac{P_2}{bh_2 E_2} - \frac{h_2}{2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

Исходя из условия, что $P_1 = P_2 = P$ и принимая $b = 1$, получим:

$$P\left(\frac{1}{h_1 E_1} + \frac{1}{h_2 E_2}\right) = \tau(\alpha_1 - \alpha_2) - \frac{1}{\rho}\left(\frac{h_1}{2} + \frac{h_2}{2}\right) . \qquad (8)$$

При обычных соотношениях толщины черепка и слоя глазурного покрытия, напряжение изгиба в чрезвычайно тонком слое глазури сравнительно с напряжением в относительно толстом слое черепка настолько мало, что им можно пренебречь. Поэтому в уравнении (8) член $-\frac{1}{\rho}\left(\frac{h_1}{2} + \frac{h_2}{2}\right)$ будет иметь величину, не имеющую практического значения, и для упрощения вывода его можно исключить. При этом уравнение (8) примет следующий вид:

$$P\left(\frac{1}{h_1 E_1} + \frac{1}{h_2 E_2}\right) = \tau(\alpha_1 - \alpha_2) . \qquad (9)$$

Это уравнение выражает зависимость между растягивающим усилием P, действующим на глазурь, и коэффициентами расширения и упругостью глазури и черепка.

Подставляя значение P из уравнения (5), получим:

$$\frac{2}{(h_1 + h_2)\rho} \cdot \left(E_1 I_1 + E_2 I_2\right)\left(\frac{1}{h_1 E_1} + \frac{1}{h_2 E_2}\right) = \tau(\alpha_1 - \alpha_2). \qquad (10)$$

Так как модули упругости глазури и фарфорового черепка по своей величине мало отличаются друг от друга[1], то можно принять:

$$E_1 = E_2 = E.$$

Тогда уравнение (10) примет вид:

$$\frac{2}{(h_1 + h_2)\rho} \cdot \frac{E}{E}\left(I_1 + I_2\right) \cdot \frac{h_1 + h_2}{h_1 h_2} = \tau(\alpha_1 - \alpha_2),$$

а после соответствующих сокращений получим:

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{2(I_1 + I_2)}{h_1 + h_2} = \tau(\alpha_1 - \alpha_2), \qquad (11)$$

отсюда:

$$\rho = \frac{2(I_1 + I_2)}{h_1 h_2 (\alpha_1 - \alpha_2)\tau} . \qquad (12)$$

[1] Модуль упругости фарфора колеблется в пределах от 6000 до 8000 *кг/мм²* [27], а глазури — от 5800 до 6800 *кг/мм²* (см. выше гл. II).

Из уравнения (12), видно, что при $\alpha_1=\alpha_2$ $\rho=\infty$, т. е. плитка искривляется.

Вводя в уравнение (9) вместо E_1 и E_2 среднее значение E и разделив усилия, возникающие в глазури, на площадь слоя глазури, получим напряжение глазурного слоя во время охлаждения плитки:

$$P=\frac{\tau(\alpha_1-\alpha_2)Eh_1h_2}{h_1+h_2}$$

и

$$\frac{P}{h_1}=\sigma=\frac{\tau(\alpha_1-\alpha_2)h_2E}{h_1+h_2}. \quad (13)$$

Напряжение σ не должно превышать допускаемого, в противном случае появляется склонность глазури к цеку.

Из уравнения (13) имеем:

$$\alpha_1-\alpha_2=\frac{\sigma}{E}\cdot\frac{h_1+h_2}{h_2}\cdot\frac{1}{\tau}. \quad (14)$$

Следовательно, во избежание цека разность величин коэффициентов линейного термического расширения слоя глазури и черепка должна быть равна или меньше, но не больше правой части уравнения (14), так как в противном случае возникающие напряжения превзойдут допустимый предел прочности σ (имеется при этом в виду, что прочие условия—члены правой части уравнения—остаются постоянными).

Как указывает Штегер (см. гл. VIII), достаточно, чтобы напряжение растяжения в фаянсовой глазури достигло 0,1 *кг/мм²*. При этом условии она начинает проявлять склонность к цеку. По наблюдениям других исследователей [63] для того, чтобы глазурь давала трещины или цек, напряжение растяжения в ней должно составлять 0,89 *кг/мм²*.

Выше было отмечено, что прочность глазури тесно связана со скоростью установления температурного равновесия между глазурью и керамикой. Скорость установления этого равновесия зависит от ряда факторов: теплопроводности, теплоемкости и прозрачности глазури для лучистой энергии. Глазурь остывает тем быстрее, чем меньше теплоемкость и больше ее теплопроводность, причем эти свойства, в свою очередь, тесно связаны с окраской глазури.

Красители, вызывающие поглощение инфракрасных лучей с длиной волн от 1 до 4 μ, сообщают глазури значительно большую скорость охлаждения, чем имеет аналогичная по химическому составу бесцветная глазурь. Таковы, например, окислы кобальта, железа, хрома, меди (окись). Глазури же, окрашенные красителями, не вызывающими повышенного поглощения инфракрасной части спектра, не отличаются существенно по скорости остывания от аналогичных по составу бесцветных глазурей. Данные опыта И. И. Китайгородского [12] показывают, что температура поверхности стекла, окрашенного кобальтом, понижается скорее, чем температура поверхности бесцветного стекла, причем разница температур для одних и тех же моментов времени достигает примерно 40°.

Нами было получено стекло для колпаков, изготовленное из двух слоев—белого и синего (кобальтового), которое давало трещины, несмотря на полную идентичность химического состава и равенство коэффициентов термического расширения обоих слоев стекла. Только при некотором увеличении содержания щелочей в белом стекле (примерно на 1%) удалось получить прочное накладное стекло, хотя коэффициенты расширения обоих слоев стекла при этом не совпадали. Это явление объясняется тем, что щелочи, увеличивая коэффициент термического расширения белого стекла, ослабляют напряжения разрыва в синем слое наклада.

В системе глазурь—керамика имеют место сложные процессы химического взаимодействия в контактно-метаморфической зоне, т. е. в плоскости соприкосновения глазури с керамической основой. Под влиянием пирохимических реакций происходит взаимная диффузия отдельных окислов из одного слоя в другой, в результате чего глазурь в зоне контактирования с керамической основой обогащается SiO_2 и Al_2O_3 из черепка, а последний, в свою очередь, присоединяет к себе из глазури окислы щелочных и щелочно-земельных металлов.

Таким образом, в контактной зоне создается приблизительно средний по химико-минералогическому составу слой, который является средним и по физическим свойствам, в частности, по величине коэффициента термического расширения.

Создающийся, следовательно, постепенный переход от собственно керамики к глазури ослабляет те напряжения, которые возникают в подобных разнородных системах из-за разности коэффициентов термического расширения соприкасающихся слоев.

Из изложенного следует, что коэффициент термического расширения собственно глазури сам по себе не может служить достаточным критерием для оценки ее прочности, поскольку он меняется в соответствии с изменением состава глазури в результате химических процессов, которые протекают в контактно-метаморфической зоне. Поэтому и те расчеты и соображения, которые имеют целью повышение устойчивости глазури к цеку, путем соответствующего подбора химического состава глазурной шихты, могут оказаться в некоторых случаях ошибочными.

Строение промежуточного слоя определяется составом глазури и черепка. Так, например, в случае фарфора на контактах между глазурью и керамикой, если процесс прошел достаточно полно, микроскоп обнаруживает тонкую прослойку войлочной

сетки муллитовых игл, которые являются продуктом последовательного растворения в глазури глинистых минералов и выкристаллизовывания их в виде муллита.

В фаянсе или других видах керамики с пористым черепком, обжиг которых производится при более низких температурах, новообразования в промежуточном слое могут представляться не муллитом, а другими минералами типа плагиоклаза, β-глинозема и других, что зависит, как от состава глазури и черепка, так и от температуры политого обжига.

З. А. Носова и М. Е. Яковлева [37] показали, что при обжиге черепка санитарно-технического фаянса, покрытого легкоплавкой циркониевой глазурью (состав см. гл. VII) при температуре 1100—1200°, сколько-нибудь заметного промежуточного слоя между глазурью и черепком не наблюдается, только кристаллическая фаза глазури на месте контакта с черепком более тонкая, чем в собственно глазури.

Однако отсутствие заметного промежуточного слоя отнюдь не означает отсутствия химического взаимодействия. Процессы химического взаимодействия, несомненно, происходят, но при указанных относительно низких температурах обжига, кристаллы новообразований получаются субмикроскопическими и потому они не видны под микроскопом. При более высокой температуре обжига, порядка 1250° и выше, как отмечают исследователи, образуется ясно выраженный промежуточный слой толщиной до 0,13 *мм*, который представляет собой, в основном, стекловатую фазу с включениями кристаллов цинковой шпинели $ZnO \cdot Al_2O_3$ и плагиоклаза.

Подтверждением того, что между глазурью и керамическим черепком типа полуфарфора действительно происходит химическое взаимодействие и образующийся в результате этих химических реакций промежуточный слой ослабляет вредные напряжения растяжения, служит эксперимент, произведенный Томасом и его сотрудниками [58]. Глазурованные стержни из полуфарфоровой массы диаметром 1,5 *мм* и длиной 100 *мм* устанавливались на огнеупорную подставку почти вертикально и нагревались одновременно с такими же стержнями, неглазурованными. По мере повышения температуры стержни изгибались. Само собой разумеется, что изгибание глазурованных стержней наступало при более низких температурах, чем у стержней неглазурованных, в силу проникновения глазури в черепок, причем степень проникновения глазури характеризовалась разностью температур начала изгибания неглазурованных и глазурованных стержней. Параллельно с этим производились измерения напряжений в глазури. При этом установлено, что в случае проникновения глазури в черепок, т. е. в случае образования промежуточного слоя, вредные напряжения растяжения развиваются значительно слабее.

Следует особо подчеркнуть, что химическое равновесие в контактно-метаморфической зоне никогда не устанавливается, независимо от того, как долго продолжается обжиг, да в этом и нет никакой надобности. Наоборот, это даже нежелательно, так как процессы химического взаимодействия распространяются глубоко внутрь черепка и приводят к появлению ряда дефектов (см. гл. VIII). Здесь важно, однако, чтобы условия обжига были достаточны для создания этого среднего переходного промежуточного слоя, что особенно важно для изделий с пористым черепком типа фаянса, у которых обычно глазурь по химическому составу более резко отличается от керамической массы, чем в случае фарфора. Поэтому, как правило, глазурь на фарфоре держится значительно прочнее, чем на фаянсе.

Исследования З. А. Носовой и М. Е. Яковлевой показали, что повышенная температура политого обжига санитарно-технического фаянса (полуфарфора) порядка 1250°, вызывающая образование промежуточного слоя, приводит к понижению стойкости глазури к цеку, по сравнению с обжигом при температуре 1150—1200°.

Эти наблюдения не дают оснований отрицать, как нам кажется, положительную роль промежуточного слоя для фаянсовых изделий, а указывают лишь на то, что нельзя не считаться со строением промежуточного слоя. Несомненную роль здесь играют химико-минералогический, фазовый состав этой контактной зоны и равномерное распределение в ней отдельных фаз. Совершенно понятно, что при повышенных температурах развиваются более крупные кристаллы, и если при этом они имеют коэффициент расширения значительно больший, чем у собственно глазури, то может появиться цек. Наоборот, когда кристаллы имеют коэффициент расширения меньший, чем у глазури, могут наблюдаться явления отскакивания глазури, что отмечалось выше и на что имеются указания и в литературе [17].

Промежуточный слой, возникающий в результате химических взаимодействий, должен иметь, как уже указывалось, постепенный переход от глазури к черепку. Возникающие в нем кристаллические образования должны быть тонко-дисперсными и более или менее равномерно распределены. Строение этого промежуточного слоя определяется, главным образом, режимом обжига, который каждый раз устанавливается экспериментально.

Выше мы останавливались на влиянии промежуточного контактного слоя на прочность соединения глазури с керамической основой. Теперь мы попытаемся осветить влияние химического состава глазури и керамического черепка на образование указанного контактного слоя и на возникновение напряжений.

Для взаимодействия между глазурью и керамической основой необходимо, чтобы оба слоя несколько отличались друг от друга по своему химическому характеру, а именно: если степень кис-

лотности[1] черепка, т. е. молекулярное отношение $SiO_2 : RO$, высокая, то глазурь должна быть в меру кислая. При средней кислотности черепка глазурь должна быть низкой кислотности и, наконец, если черепок имеет слабо кислотный характер, то глазурь должна быть еще менее кислой, приближающейся к нейтральной.

При резкой разнице в химическом характере контактирующих слоев взаимодействие происходит настолько интенсивно, что может привести к «сухости» глазури: последняя как бы впитывается в черепок (см. гл. VIII).

Следовательно, соотношение между отдельными окислами, входящими в состав глазурей, должно изменяться в зависимости от химической природы керамического черепка. Так как сопряженность глазури с черепком определяется не только химическим составом черепка, но и его строением, то нельзя рассматривать зависимость между химическим составом глазури и черепка однозначно. Поэтому оптимальные соотношения окислов устанавливаются экспериментальным путем. Это тем более необходимо, что строгие границы кислотности для соприкасающихся слоев глазури и керамики еще не установлены. Указанные теоретические соображения, подтвержденные в значительной степени практикой, служат лишь руководящим началом при выборе глазури и расчете ее состава.

Имеющиеся исследования [59] показывают, что если в легкоплавкой глазури (на фаянсовой пластинке) молекулярного состава: $0{,}5PbO \cdot 0{,}5CaO \cdot 0{,}1Al_2O_3 \cdot 1{,}5SiO_2$ последовательно замещать окись кальция: SrO, BaO, MgO, Na_2O, K_2O, ZnO, SnO_2, FeO, ZrO_2, B_2O_2 и PbO, то при замене окислами щелочных металлов (Na_2O, K_2O) наблюдаются напряжения растяжения, при замещении CaO окисью свинца обнаруживается небольшое напряжение сжатия. Последнее нарастает в такой последовательности: PbO (минимальное сжатие), FeO, SrO, BaO, SnO_2, ZrO_2 B_2O_3, MgO (максимальное сжатие).

Несколько иная последовательность влияния окислов на возникновение напряжений установлена в тугоплавких глазурях на фарфоровых пластинках (исследовалась глазурь состава 75% SiO_2, 15% Al_2O_3, 10% K_2O, CaO, BaO и MgO). При этом установлено, что по мере замены K_2O на MgO (до 10%) напряжения сжатия нарастали, частичная замена K_2O окисью бария вызывала напряжения растяжения, а при полной замене K_2O окисью бария обнаружилось напряжение сжатия. Окись кальция занимала промежуточное положение между MgO и BaO [60].

Эти данные показывают, что: 1) не существует полного соответствия между напряжениями в глазурях и величинами коэффициентов расширения и 2) влияние отдельных окислов на возникновение напряжений зависит от вида глазури и черепка.

Проведенные исследования лишний раз подтверждают, что свойства глазури зависят не только от ее состава (в частности не только от качественного состава, но и количественного соотношения отдельных окислов) и состава керамической основы, но и от строения их. Состав же глазурных покрытий, как указывалось выше, несколько отличается от расчетного состава глазури, в результате химических взаимодействий с керамической основой. Соответственно изменяются и свойства глазурных покрытий.

Автор исследовал влияние отдельных окислов на образование промежуточного контактного слоя и на согласованность глазури с черепком [15]. Исходными глазурями служили обычная белая и коричневая глазурь для электроизоляционного фарфора. Состав глазурей несколько изменялся за счет введения тех или иных соединений или замещения одних окислов другими. Петрографический анализ прозрачных шлифов этих глазурей показал, что белая глазурь на электрофарфоре (составы приведены в табл. 12) не создает контактного слоя, доступного для рассмотрения под микроскопом. Та же глазурь, но с добавкой 0,6—1,8% MgO делает этот слой резко очерченным; толщина (ширина) его определяется в 20—100 μ (рис. 8 и 9). Коричневая глазурь образует на поверхности фарфорового черепка промежуточный контактный слой заметной толщины, в среднем около 20 μ; по кристаллическому строению этот слой представляет собой иглы муллита (рис. 10).

С другой стороны, замещение Al_2O_3, в коричневой глазури 5% ZrO_2 (в виде циркона) настолько ослабляет образование контактного промежуточного слоя[1], что он становится незаметным. Только в отдельных местах наблюдаются вытянутые вдоль контакта скопления мелких иголочек муллита (рис. 11). Точно так же не обнаружен контактный слой в случае присадки 3% окиси цинка, хотя последняя является хорошим минерализатором для муллита.

[1] Степень кислотности часто принято обозначать в виде отношения атомов кислорода SiO_2 к числу атомов кислорода металлических окислов (включая Al_2O_3). Подобный символ кислотности применяется, например, петрографами и металлургами для характеристики изверженных пород и доменных шлаков [11]. Эта формула, однако, устарела, так как глинозем, являясь амфотерным окислом, в силикатных системах, как установил В. И. Вернадский, обычно играет роль кислоты: Al_2O_3 вместе с SiO_2 образует комплексные алюмосиликаты. Существующие же формулы, которые учитывают амфотерные свойства глинозема, нельзя считать сколько-нибудь обоснованными, так как приводимое в них количественное соотношение кислотного и основного глинозема совершенно произвольно. Поскольку это соотношение не поддается расчету, то мы считаем наиболее правильным применять формулу SiO_2/RO, в которой глинозем вовсе не учитывается.

[1] Такое действие циркона, очевидно, объясняется тем, что, отличаясь весьма ограниченной растворимостью в глазури, он уменьшает ее смачивающую способность.

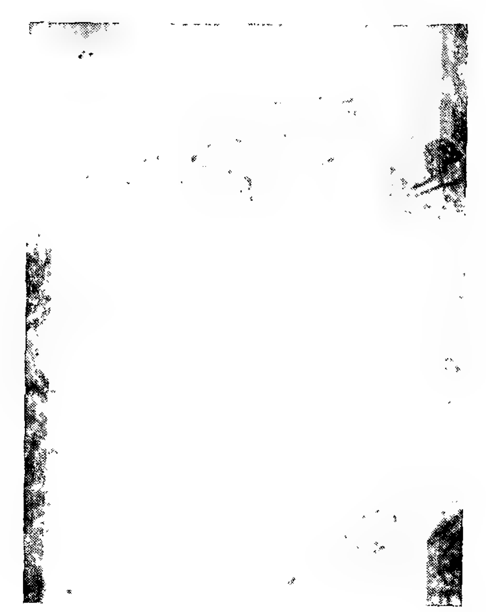


Рис. 8. Микрофотография белой глазури: *А*—глазурный слой (увелич. в 300 раз).

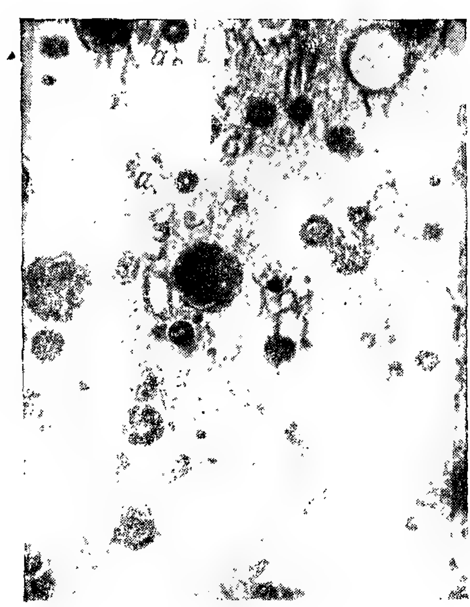


Рис. 9. Микрофотография белой глазури с добавкой 1,2% MgO: *а*— призматические кристаллы (увелич. в 300 раз).

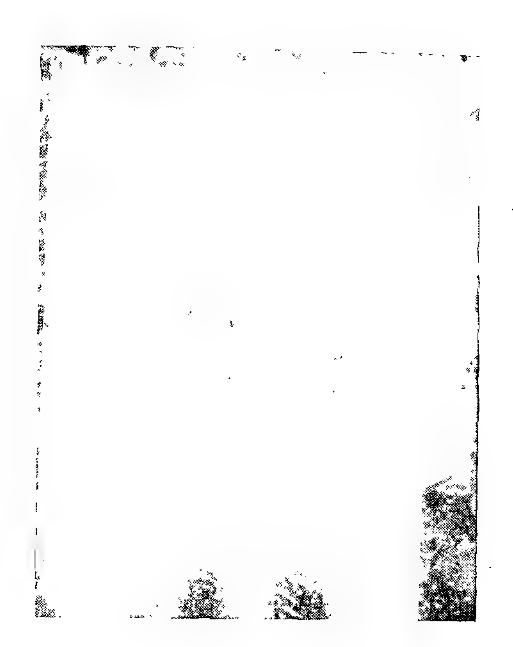


Рис. 10. Микрофотография коричневой глазури: *А*—контактный слой (муллит) (увелич. в 300 раз).



Рис. 11. Микрофотография коричневой глазури с добавкой 5% ZrO_2: *А*—стекловидный слой, *Б*—муллитизированный слой (увелич. в 300 раз).

Добавка 0,6% MgO к белой глазури для высоковольтного фарфора, как показывают наши наблюдения [15], сильно интенсифицирует образование промежуточного слоя, хотя степень кислотности при этом сколько-нибудь существенно не изменяется. Повидимому, MgO играет здесь роль поверхностно-активного вещества, на что указывает И. Е. Дудавский [24]. Это говорит о том, что степень кислотности сама по себе отнюдь не является единственным фактором, способствующим образованию промежуточного слоя; большое значение имеет также физико-химическая природа добавок.

Серьезным источником возникновения в глазури напряжений растяжения являются полиморфные превращения кремнезема, что особенно важно в случае пористой керамической основы, типа фаянса, в которой при недостаточной температуре бисквитного обжига эти превращения кремнезема далеки от завершения и продолжаются при охлаждении. Обратные переходы различных модификаций кремнезема, сопровождающиеся изменением в объеме, вызывают соответствующие напряжения, которые приводят к цеку и даже к разрушению изделий.

В изделиях с плотным черепком, типа фарфора, обжиг которых осуществляется при более высоких температурах, эти явления не наблюдаются, так как полиморфные превращения кварца протекают более полно.

Если черепок богат содержанием кварца и относительно беден плавнями, то в зависимости от условий обжига, кварц может в основном сохраниться в форме кварца или перейти в кристобалит. В этом случае относительно высокий коэффициент термического расширения этих модификаций кремнезема обусловливает увеличение коэффициента термического расширения черепка в целом. При повышенных температурах, особенно в присутствии плавней, и при наличии восстановительной газовой среды, кремнезем химически связывается и переходит в расплав, что приводит к уменьшению коэффициента термического расширения кремнезема, а вместе с ним и черепка.

Таким образом, строение и связанный с ним коэффициент термического расширения черепка изменяются в зависимости от условий обжига. Этим и определяется влияние черепка на возникновение тех или иных напряжений в глазури.

Очень важную роль в отношении ослабления напряжений растяжения в глазурном слое играет эластичность глазури. При незначительной эластичности, даже при хорошо согласованных коэффициентах расширения глазури и черепка, может получиться цек. Наоборот, глазурь с высокой эластичностью не дает цека даже при большой разнице в коэффициентах расширения глазури и черепка [17, 50].

Кроме напряжений растяжения, глазурь претерпевает также напряжения сжатия, которые проявляются в случае, если коэф-

фициент термического расширения глазури значительно меньше, чем у керамической основы. Это значит, что при охлаждении керамическая основа сокращается в объеме сильнее глазури и в ней возникают напряжения сжатия. На практике это приводит к явлению отскакивания глазури (см. гл. VIII). Глазурь, как и стекло, сопротивляется усилиям сжатия значительно сильнее, чем силам растяжения. Поэтому, казалось бы, процесс установления равновесия между упругими силами и напряжениями сжатия в глазури должен быть более длительным, чем при действии растягивающих усилий, вызывающих цек. Между тем на практике мы встречаем обратные явления: непосредственно после выгрузки изделий из печей цек наблюдается очень редко, чаще он появляется с течением более или менее длительного времени; явление отскакивания, наоборот, чаще обнаруживается сейчас же после выгрузки политого товара из печи и очень редко позже (разумеется, здесь исключаются случаи отскакивания глазури нетермического происхождения).

Всем известен факт, что эмаль не соединяется с металлом без грунта, хотя покровная эмаль чаще всего по своему термическому расширению ближе к металлической основе, чем грунтовая эмаль. Ясно, что здесь играет роль не только термическое расширение, но и смачивающая способность эмали (глазури).

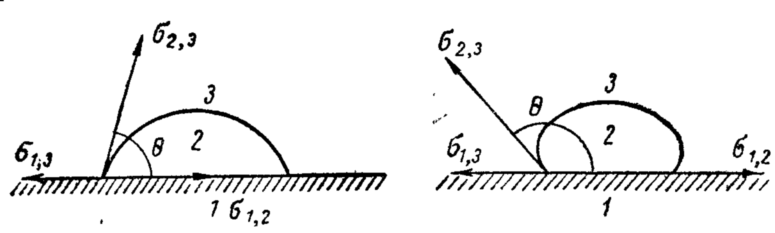


Рис. 12. Капли смачивающей и несмачивающей жидкостей на поверхности твердого тела.

Если притяжение между частицами жидкости и твердого тела (адгезия) превышает силу притяжения между частицами внутри жидкости (когезия), то жидкость будет расплываться на твердой поверхности. Мерой смачивания B служит косинус краевого угла смачивания Θ (рис. 12), который, согласно второму закону Лапласа, связан с поверхностными натяжениями σ на трех границах раздела следующим уравнением:

$$B = \cos\Theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{2,1}}{\sigma_{2,3}},$$

где $\sigma_{2,1}$ — поверхностное натяжение на границе расплав—твердое тело,

$\sigma_{2,3}$ — то же на границе расплав-воздух,

$\sigma_{3,1}$ — то же на границе воздух-твердое тело.

Чем больше краевой угол Θ, тем хуже смачивание. Полное смачивание (краевой угол равен нулю) наступает тогда, когда притяжение между жидкостью и поверхностью твердого тела будет равно или больше взаимного притяжения частиц жидкости между собой.

Твердое вещество тем лучше смачивается жидкостью, чем меньше ее поверхностное натяжение на границе с воздухом и поверхностная энергия на границе жидкость-твердое вещество, и чем указанные фазы ближе друг к другу по своей молекулярной природе.

Выше в табл. 1 приведены данные, характеризующие поверхностное натяжение отдельных окислов в стекле. Однако, практика показывает, что часто эти данные расходятся с опытом. Например, И. Е. Дудавский указывает [24], что смачивающая способность повышается (поверхностное натяжение уменьшается) по мере уменьшения радиуса катиона и увеличения его заряда. В частности, им отмечено повышение смачивающей способности при введении ZnO (даже при минимальных добавках порядка **0,10%**) и MgO.

Наоборот, ухудшение смачивания им обнаружено у Na_2O, K_2O и Al_2O_3, хотя казалось бы, что в соответствии с активностью, малой вязкостью и ничтожным поверхностным натяжением, K_2O, а также и Na_2O (см. табл 1) должны были, наоборот, служить активными агентами смачивания.

Эти выводы были экспериментально проверены И. Е. Дудавским на расплавах, получающихся при обжиге в динасовых массах.

Наблюдения К. П. Азарова [62] подтверждают выводы И. Е. Дудавского только в отношении одновалентных катионов, которые улучшают смачивание железной окалины (Fe_2O_3) по мере уменьшения их ионного радиуса; ионы же двувалентных катионов, наоборот, улучшают смачивание по мере увеличения их радиуса.

Более правильные константы поверхностного натяжения отдельных окислов в силикатном расплаве дает А. А. Аппен (см. выше табл. 2).

Наши наблюдения показывают, что в то время, как MgO (выше 3%, введенная в виде $MgCO_3$) увеличивает поверхностное натяжение и обусловливает резкое свертывание глазури, присадка BaO в значительно бо́льших количествах свертывания не вызывает. Точно так же не вызывают признаков свертывания небольшие присадки Li_2O (до 1,0%), CoO, NiO (0,2—0,8%), ZnO (до 3%) и ZrO_2 (до 5 %). Влияние больших количеств перечисленных окислов не проверялось.

Наконец, практика применения литиевого минерала сподумена в качестве эмали, применяемой на металле без промежуточного слоя (грунта) [28] косвенно указывает, что Li_2O увеличивает смачиваемость, то есть играет роль окислов кобальта, никеля и бора, вводимых в грунтовую эмаль для смачивания металлической основы, хотя по Дитцелю (см. табл. 1) Li_2O отличается высоким значением поверхностного натяжения.

Таким образом, наблюдения наших исследователей в отношении некоторых окислов расходятся между собой и находятся в противоречии с данными Дитцеля.

Это говорит о том, что нельзя рассматривать поведение того или иного окисла изолированно от расплава в целом—от состава и строения стекла и от природы смачиваемого материала.

Расхождения в оценке смачивающей способности одних и тех же окислов у разных исследователей, очевидно, вызваны, главным образом, различной природой примененных ими объектов для смачивания.

Наконец, немаловажную роль здесь играет физико-химическая природа того соединения, через которое вводится тот или иной окисел. Наши наблюдения, например, показывают, что дополнительная присадка к глазури более 0,6% MgO в виде карбоната (при общем содержании MgO порядка 3%) вызывает явление свертывания глазури, между тем как при добавке даже значительно превосходящих количеств MgO в виде талька, никаких признаков свертывания (увеличения поверхностного натяжения) не обнаруживается (см. гл. VIII).

На улучшение смачивающей способности глазури оказывает благоприятное действие кремнезем. Такое поведение хорошо согласуется с малой величиной его поверхностного натяжения (см. табл. 1, 2). К. С. Евстропьев [7], например, установил, что повышенная величина поверхностного натяжения для коричневой глазури обусловливается более бедным содержанием кремнезема и присутствием 10% кристаллических составляющих, понижающих однородность глазури и ослабляющих ее смачивающую способность. Этим, очевидно, объясняется явление свертывания (сборки), которое иногда проявляется у последней глазури.

Таким образом, смачивающая способность глазури, наряду с другими факторами, указанными выше, является одним из важнейших условий, обеспечивающих полную сопряженность глазури с черепком.

2. *ВЛИЯНИЕ ГЛАЗУРНОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ*

Механическая прочность глазурованных керамических изделий

Известно, что глазурное покрытие существенно влияет на механическую прочность керамических изделий. В случае приложения нагрузки шероховатая поверхность неглазурованных керамических изделий приводит к неравномерности распределения на-

5 Зак. 611

пряжений. Обычно эти напряжения концентрируются в местах углублений, и при достижении критической величины напряжений прочность нарушается, в материале возникают трещины, которые создают заклинивающие усилия и затем вызывают разрыв всего тела в целом.

Если роль глазурного покрытия усматривать в том, что оно устраняет шероховатость поверхности керамических изделий и делает ее гладкой, то глазурное покрытие должно всегда и во всех случаях увеличивать механическую прочность изделий, однако практика знает ряд случаев, когда глазурь не только не повышает прочности изделий, но даже понижает ее. В то же время шлифовка-полировка поверхности изделий или покрытие ее лаками неизменно приводят к увеличению механической прочности изделий на 10—15%.

Если глазурное покрытие не всегда приводит к повышению механической прочности изделий, то, очевидно, влияние глазури определяется не столько устранением шероховатости, сколько природой поверхностных физико-химических явлений. Например, опыт С. Н. Журкова показал, что стеклянные палочки в результате обработки 30%-ным раствором плавиковой кислоты настолько увеличивают эластичность, что их можно согнуть в кольцо.

Проведенной нами работой выявлено, что механическая прочность дренажных керамических труб, после пропитки торфяными смолами, повышается на 25—40%. Широко известны опыты академика А. Ф. Иоффе и его сотрудников [27] по разрыву кристаллов каменной соли под водой. В этих условиях каменная соль обнаруживает большую прочность. Вода, очевидно, растворяя поверхностный слой соли, устраняет тем самым имеющиеся в нем микротрещины.

При появлении в глазури цека, механическая прочность фарфора обычно заметно понижается. Например, склонная к цеку глазурь состава (в %): SiO_2 — 75; Al_2O_3 — 15; K_2O — 10, нанесенная на фарфоровый черепок, вызывает понижение прочности при изгибе на 30—40%.

Большинство исследователей объясняет природу повышения механической прочности изделий устранением трещин, в результате применения того или иного вида обработки поверхности.

Такое объяснение логично, если поверхность покрывать эластичными материалами, например, лаками, смолами или подвергнуть ее химической обработке (например, плавиковой кислотой), физико-механической обработке(шлифовке или растворению). Все эти методы обработки поверхности приводят либо к склеиванию возникающих микротрещин или к механическому их удалению.

Но распространение подобной интерпретации на глазури вызывает некоторые сомнения. В самом деле, в данном случае одно хрупкое тело — керамика покрывается слоем еще более хрупкого тела — глазури, к тому же еще более склонной к образованию

трещин, чем первое тело. Почему глазурное покрытие, которое не подвергается никакой специальной поверхностной обработке, должно вызывать увеличение механической прочности политого товара? Ответ на этот вопрос дает весьма интересный опыт академика А. Ф. Иоффе с шаром из каменной соли, который после охлаждения в жидком воздухе был перенесен в расплавленное олово. Сильное расширение наружных слоев шара вызывало во внутренних слоях разрывающие усилия до 60 *кг/мм²*, однако, при этом никаких разрывов внутри шара не наблюдалось. Такое поведение объясняется, очевидно, тем, что температурное равновесие, как известно, не может устанавливаться мгновенно по всей толще шара, и верхние слои имеют более высокую температуру, чем внутренние слои (ядро). Соответственно этому наружные слои стремятся расшириться, но, встречая препятствие со стороны внутренних слоев, они испытывают напряжения сжатия и, тем самым, ослабляют разрывающие усилия внутри шара.

Этот опыт раскрывает природу влияния глазурного покрытия на механическую прочность керамических изделий.

Как известно, глазурь претерпевает напряжения растяжения в случае, если коэффициент ее расширения больше, чем у керамического черепка [33] (называем ее «отрицательной» глазурью) и наоборот,— она подвержена действию сжимающих усилий, если коэффициент расширения глазури меньше, чем у керамического черепка («положительная глазурь). Рассмотрим влияние того и другого типа глазури на прочность фарфора.

Рис. 13. Схема испытания на изгиб брусков, политых глазурями *А* и *Б*.

На рис. 13 показана схема испытания на изгиб фарфоровых брусков, политых «отрицательной» глазурью *А* и «положительной» глазурью *Б*.

В случае глазури *А* растягивающее усилие в нижнем слое, вызванное нагрузкой, прибавится к уже существующему термическому напряжению растяжения. Поэтому груз, даже меньше того, который потребовался бы для разрушения неглазурованного образца, способен вызвать в глазури трещину; последняя, разумеется, будет прогрессировать в дальнейшем до самого разрушения образца.

В случае глазури *Б* растягивающее усилие, вызываемое приложенным грузом, будет частично компенсироваться наличием

термических напряжений сжатия. Поэтому для разрыва глазурованного образца потребуется приложение значительно большего груза, чем в случае неглазурованного образца, т. е. мы имеем здесь те же явления, природу которых вскрыл академик А. Ф. Иоффе.

Правильность указанных теоретических соображений Роулэнд подкрепляет соответствующими данными испытаний на изгиб стержней диаметром 12 *мм*, политых глазурями обоих типов. «Положительная» глазурь *Б* увеличивает предел прочности на 80%, а «отрицательная» глазурь *А* уменьшает прочность на 5—50% [15]. В табл. 6 приведены значения прочности на изгиб указанных стержней в *кг/см²*.

Таблица 6

Прочность на изгиб полудюймовых стержней, кг/см²

Неглазурованный стержень	Стержни, политые глазурями*		
	+ 8	— 1	— 8
674 (100%)	1213 (180%)	640 (95%)	320 (47,5%)

Эти исследования дают, на первый взгляд, основание предполагать, что глазурь типа *Б*, способствующая повышению прочности на изгиб и на разрыв, должна приводить к снижению прочности образца на сжатие, так как претерпеваемое глазурью термическое напряжение сжатия прибавится к внешнему сжимающему усилию. Опыт, однако, показывает обратное: фарфоровый цилиндр, политый глазурью типа *Б* и подвергнутый сжатию, имел повышенную механическую прочность. Этот, несколько неожиданный, как бы противоречивый результат можно объяснить тем, что сжатие в одном направлении всегда сопровождается растяжением в перпендикулярном направлении. Поэтому цилиндр при сжатии вдоль его оси всегда стремится принять бочкообразную форму, что создает разрывающие усилия на его поверхности (в слое глазури), которые в некоторой степени компенсируются напряжениями сжатия.

Несмотря на стройность и логичность обоснования роли напряжений в глазури на увеличение механической прочности фарфора, некоторые исследователи [56] категорически отвергают благоприятную роль напряжений и утверждают обратное, что только отсутствие напряжения может обеспечить надлежащую прочность фарфора; при этом они связывают механическую прочность изделий с прочностью собственно глазури.

* Степень напряженности глазури на фарфоре при нагревании характеризовалось по прогибу односторонне глазурованных стержней. Глазурь—8 находилась в состоянии растяжения, в 8 раз более сильном, чем глазурь—1; глазурь же +8 претерпевала напряжение сильного сжатия.

Разумеется, механическая прочность глазури имеет несомненное значение, но объяснять повышение механической прочности фарфора только прочностью глазурного покрытия нельзя. Если бы было так, то механическая прочность глазурованного фарфора определялась бы суммой механической прочности собственно керамики и глазурного слоя, пропорционально их толщинам. Тогда повышение прочности, при относительно ничтожной толщине глазури (не выше 0,2 *мм*) было бы практически незаметно. Наконец, прочность изделий увеличивалась бы по мере увеличения толщины глазурного слоя. Однако опыт Герольда (рис. 14) показывает, что из трех примененных им глазурей —

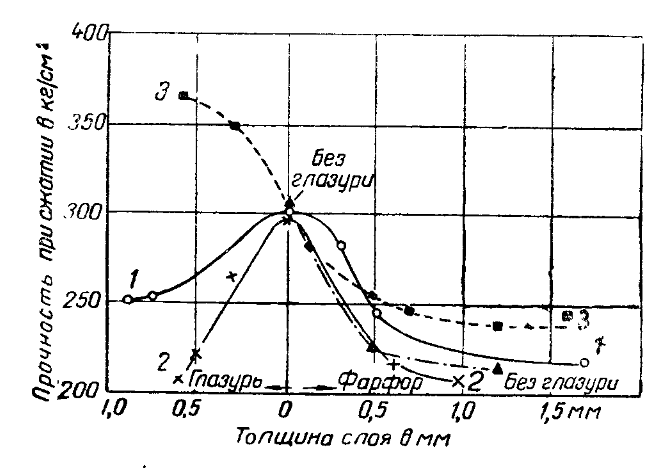


Рис. 14. Зависимость механической прочности фарфора от толщины слоя глазури.

две резко уменьшают механическую прочность политого образца по мере увеличения толщины глазурного слоя и, наоборот, повышают прочность по мере утоньшения этого слоя. Этот эксперимент указывает на то, что действие глазури, очевидно, связано с природой поверхностных явлений.

Утверждение же о недопустимости напряжений в глазури может быть легко опровергнуто тем, что выравнивание натяжений в недостаточно гомогенном стекле практически не достигается ни при каком режиме отжига; тем более присутствие натяжений в глазури — системе, более или менее гетерогенной, надо считать неизбежным. В то же время известно, что равномерно закаленные двух- и трехслойные стекла, в которых искусственно создается уравновешивание напряжений, приобретают исключительно

высокую механическую прочность и термическую стойкость, хотя коэффициент термического расширения у закаленного стекла больше, чем у стекла правильно отожженного.

Академик А. А. Лебедев [15] доказал, что закаленное состояние силикатного стекла характеризуется не только наличием в нем внутренних напряжений, но и особым состоянием его внутренней структуры. Отсюда ясно, что дело заключается не в полном отсутствии напряжения и не столь в прочности собственно глазури (хотя она и имеет значение), а в особом состоянии поверхности глазури, обусловливаемом равномерностью распределения напряжений, которые неизбежно возникают и существуют в глазурном покрытии. Повышение механической прочности изделий, повидимому, зависит от нашего умения добиться равномерности распределения напряжений. Важным фактором в этом отношении является создание контактного слоя (см. выше). Справедливость подобного объяснения подтверждается упомянутым выше опытом Герольда, который показал, что снятие промежуточного метаморфизированного слоя на 0,6 *мм* во всех случаях снижало прочность образцов, в то время как полное удаление только глазури во всех случаях дало значения прочности, близкие к прочности глазурованных образцов.

Механическая прочность изделий находится в полном соответствии и со степенью метаморфизирования промежуточного слоя. Так, например, как показывают наши наблюдения [15], белая глазурь ($\alpha = 7{,}2 \cdot 10^{-6}$, степень кислотности $\frac{SiO_2}{RO} = 6{,}1$) заметно уступает по механической прочности коричневой глазури ($\alpha = 5{,}7 \cdot 10^{-6}$ и $\frac{SiO_2}{RO} = 4{,}2$), нанесенной на фарфоровый черепок ($\alpha = 4{,}8 \cdot 10^{-6}$ и $\frac{SiO_2}{RO} = 12$). В то время, как первая глазурь мало или совершенно не увеличивает механической прочности черепка, вторая повышает ее примерно на 30%. В то же время незначительная (0,6%) добавка MgO к той же белой глазури повышает предел механической прочности образцов до 40%, т. е. заметно превышает прочность образцов, политых коричневой глазурью.

С другой стороны, частичное (5%) замещение Al_2O_3 двуокисью циркония (через циркон), CaO, MgO, Na_2O, K_2O окисью цинка (3%) ослабляет механическую прочность черепка, хотя коэффициент термического расширения глазури при этом несколько уменьшается. Наконец, заметное увеличение механической прочности коричневой глазури происходит при обогащении ее кремнеземом на 5—6%, хотя при этом существенно увеличивается степень кислотности.

В то же время глазури, обладающие повышенной кислотностью, типа светложелто-коричневой полуматовой глазури[1] или специальная глазурь — производная от белой глазури для высоковольтного фарфора за счет введения в нее 30% окислов железа и цинка ($\alpha = 6{,}4 \cdot 10^{-6}$ и $\frac{SiO_2}{RO} = 7$)[2] резко понижают механическую прочность фарфорового черепка.

Наконец, исходная коричневая глазурь, которая существенно повышает механическую прочность обычного фарфорового черепка, снижает прочность черепка, обогащенного глиноземом ($\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ и $\frac{SiO_2}{RO} = 5{,}5$).

Все приведенные примеры могут служить достаточно наглядной иллюстрацией того, что полная сопряженность глазури с черепком, равно и механическая прочность изделий зависят как от природы черепка, так и глазури. Главным и основным при этом фактором является соответствие коэффициентов термического расширения глазури и черепка, чему способствует промежуточный контактный слой, в свою очередь тесно связанный со степенью кислотности глазури и черепка и со смачивающей способностью глазури.

Термическая стойкость глазурованных керамических изделий

Сложные процессы, обусловливающие термическую стойкость керамических изделий, тесно связаны с упругостью, тепловым расширением, сопротивлением разрыву, теплопроводностью, температурным равновесием (равномерностью распределения температуры) в толще изделия и с его конфигурацией, объемом и, особенно, структурой его. Последняя же, кроме состава массы, зависит от способа формовки и режима термической обработки.

Указанные физические постоянные хорошо укладываются математически в формулу, предложенную Шоттом и Винкельманом для стекла (см. выше гл. II). Хотя этой формулой пользуются и в керамической практике, тем не менее она себя не вполне оправдывает, так как не предусматривает структуры, объема и конфигурации изделий. Известно, например, что изделия большего объема отличаются пониженной термической стойкостью сравнительно с изделиями меньшего объема. Поэтому результаты испытания термической стойкости тесно связаны с формой и разме-

[1] Состав глазури в %: пегматит — 36,3; каолин — 9,6; кварц — 9,6; мел — 17,5; рутил — 15; красная окись железа—12.

[2] Окислы Fe_2O_3 и ZnO в этой глазури не принимаются во внимание при вычислении степени кислотности, так как наши исследования показывают, что они практически не реагируют с SiO_2, а взаимодействуют между собой с образованием химически инертной шпинели, франклинита $ZnO \cdot Fe_2O_3$, которая мало реагирует с керамическим черепком. Наличие же в глазури указанной кристаллической составляющей заметно уменьшает смачивающую способность глазури, а следовательно, и механическую прочность черепка.

рами образцов. Термическая прочность керамического (фарфорового) глазурованного образца определяется, главным образом, термической прочностью собственно фарфора. Однако и глазурное покрытие имеет существенное значение. Действие глазури, очевидно, связано с увеличением механической прочности, которое она сообщает керамике. Это и понятно, так как механизм образования трещин или скалывания в условиях резких колебаний температур вызывается действием скалывающих и растягивающих напряжений.

Влияние глазури (толщины слоя) на термическую стойкость фарфоровых изделий изучалось И. Я. Юрчаком и З. И. Глушанком [51] (см. гл. VIII).

Влияние механической прочности изделий на их термическую стойкость изучалось Ратом [33]; полученные им данные приведены в табл. 7. Они характеризуют термическую стойкость керамических стаканов, политых различными глазурями, при охлаждении до 20°, в зависимости от их прочности при растяжении и наличия напряжений.

Таблица 7

Термическая стойкость керамических стаканов при охлаждении до 20° в зависимости от их прочности при растяжении и наличия напряжений в глазури

Наименование показателей	Керамические стаканы		
	без глазури	политые зеленой глазурью, почти не имеющей напряжения	политые коричневой глазурью, находящейся под напряжением сжатия
Температура 100%-ного растрескивания, в град.	220	210	250
Прочность при растяжении, в $кг/см^2$	—	104	412

То, что «положительная» глазурь повышает термическую стойкость и связанную с ней механическую прочность подтверждается интересными исследованиями Штегера (рис. 15), которые убедительно показывают, что для практического выравнивания напряжений следует применять глазурь, обладающую некоторой склонностью к отскакиванию.

Наконец, из практики стекольного производства также известно [12, 16], что для получения прочного накладного стекла сознательно создают иногда некоторую разницу в коэффициентах термического расширения отдельных слоев наклада. Этим достигается повышение термической прочности изделий. Например, сигнальные или «молочные» колпаки для мощных ламп, к которым предъявляются жесткие требования в отношении сопротивления резким перепадам температур, изготовляются из таких стекол, у которых наружный слой отличается меньшим коэффициентом термического расширения, чем внутренний. Это положение, однако, действительно только для полых стекол.

Для прочности накладного листового стекла, наоборот, очень важно, чтобы коэффициенты термического расширения отдельных

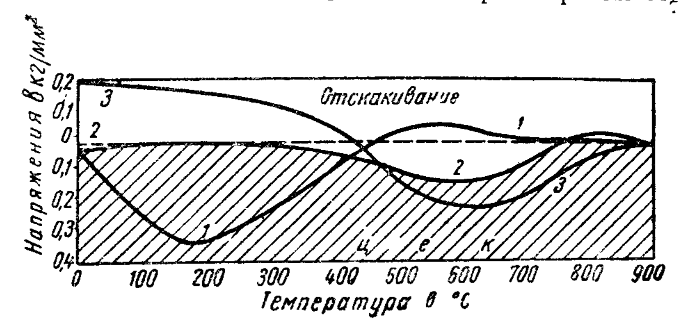


Рис. 15. Напряжения в глазурях при муфельном обжиге.

слоев наклада как можно более точно совпадали. Уже при незначительной разнице в коэффициенте термического расширения обоих слоев наклада не удается получить совершенно плоский лист: он при охлаждении коробится.

Так как керамические изделия, особенно фарфоровые, редко имеют форму плоского листа (плитки), то на них, очевидно, больше распространяется первое положение, т. е. для увеличения термической прочности керамики следует стремиться к тому, чтобы глазурь имела коэффициент термического расширения несколько более низкий, чем у черепка. Такая глазурь при охлаждении находится под напряжением сжатия, которому она сопротивляется гораздо сильнее, чем напряжению растяжения. Это подтверждается и на практике. Так, например, как показывают наши наблюдения, коричневая производственная глазурь для высоковольтного фарфора отличается значительно большей термической стойкостью, чем белая (коэффициенты термического расширения соответственно составляют $5{,}7 \cdot 10^{-6}$ и $7{,}2 \cdot 10^{-6}$).

Присадка в глазурь кремнезема в виде песка заметно повышает термическую стойкость фарфора. Это, очевидно, также связано с тем, что SiO_2 понижает коэффициент термического расширения глазури и повышает механическую прочность изделий. Незначительные добавки MgO также заметно повышают термическую стойкость образцов, хотя коэффициент термического расширения при этом практически не изменяется. Здесь, очевидно, сказывается повышение механической прочности и упругих свойств глазури, которые ей сообщает окись магния.

Следует отметить наиболее благоприятное действие на повышение термической стойкости глазурованного фарфора окиси цин-

ка, хотя ее влияние уступает окиси магния по увеличению упругости и механической прочности, которую сообщает изделиям та или иная глазурь. Такое действие окиси цинка, очевидно, объясняется более низким коэффициентом термического расширения, который она сообщает глазури благодаря соответствующему уменьшению содержания Na_2O, K_2O и CaO.

Эти примеры подтверждают влияние отдельных важнейших факторов, как механическая прочность на разрыв, эластичность и коэффициент термического расширения глазури на термическую стойкость изделий.

Высказанные выше соображения о роли химического состава, строения глазури и керамической основы и связанного с ними промежуточного слоя подлежат дополнительной, более углубленной проверке дальнейшими исследованиями. Однако можно считать установленным, что главным и основным фактором, определяющим механическую прочность и термическую стойкость изделий, равно как и общую сопряженность глазури с черепком, является коэффициент термического расширения глазурного покрытия, который в свою очередь является функцией коэффициента термического расширения собственно глазури.

Очень важными при этом факторами, способствующими выравниванию коэффициентов термического расширения глазури и керамики и ослаблению возникающих напряжений, являются промежуточный слой, упругость и смачивающая способность глазури. Особая роль в отношении согласованности глазури и черепка, конечно, принадлежит строению соприкасающихся слоев.

Долго существовавшее мнение, что согласованность коэффициентов термического расширения собственно глазури, как таковой, и черепка является единственным фактором, определяющим их сопряженность между собой, должно быть отвергнуто, как устаревшее, не соответствующее современным представлениям о протекающих в промежуточном слое процессах и приводящее зачастую к ошибочным результатам на практике.

Глава V

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Все сырьевые материалы, применяемые для производства глазурей, мы для удобства разделяем на две основные группы: главные, служащие для создания стеклообразной основы глазури и вспомогательные, служащие для окраски или для глушения глазури.

1. ГЛАВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К этой группе относятся: песок, полевые шпаты и их породы (пегматиты), каолин, глина, сода, поташ, борсодержащие минералы, бариевые соединения, карбонаты кальция и магния, окислы цинка, свинца и другие материалы.

Кремнезем. Основой всех стекол и глазурей является SiO_2. Кремнезем весьма распространен в природе — он составляет 58,2% земной коры и встречается как в водном, так и безводном, в свободном и связанном состояниях, в кристаллическом виде и аморфном.

Природный кристаллический кремнезем известен в виде различных модификаций: кварца, тридимита и кристобалита. В форме β-кварца с удельным весом 2,65 он встречается в виде кристаллов горного хрусталя и его разновидностей, образует мощные залежи песков, кварцитов, песчаников и входит как существенная часть в состав различных горных пород. При нагревании до 573° β-кварц мгновенно переходит в α-кварц (уд. в. 2,60), который при охлаждении превращается так же быстро обратно в β-кварц. Такие резкие переходы вызывают сильное разрыхление (растрескивание) кварца. Это свойство кварца и некоторых силикатных минералов и пород (полевых шпатов, пегматитов) используется в технике для облегчения их размола. Для этого их прокаливают до 600—700° и резко охлаждают, что приводит к существенному разрыхлению, растрескиванию этих материалов.

Коэффициент термического расширения кварца в пределах от 0 до 100° составляет: $\alpha = 7{,}81 \cdot 10^{-6}$ в плоскости, параллельной

главной оси, и $14{,}19 \cdot 10^{-6}$ в плоскости, ей перпендикулярной. Термическое расширение кварца отличается аномалией: оно повышается до 570—600°, а затем приостанавливается или даже начинает убывать. Из всех модификаций кремнезема наибольшим термическим расширением отличается кристобалит и наименьшим — тридимит. На рис. 16 представлен характер термического расширения различных модификаций кремнезема.

Рис. 16. Термическое расширение различных модификаций кремнезема: 1—кристобалит; 2—кварц; 3—тридимит.

Характер термического расширения кремнезема и процессы связанные с его полиморфными превращениями, объясняют трудность подбора глазури для пористого фаянсового черепка, так как при относительно низкой температуре обжига фаянса кварц не успевает переродиться в более стойкие модификации или в значительной мере оплавиться (см. гл. VI и VIII).

Кварц является наименее химически активной разновидностью кремнезема. На холоду он не реагирует даже с самыми активными едкими щелочами. Однако по мере повышения температуры активность кремнезема резко повышается и он легко взаимодействует с металлическими окислами, образуя силикаты.

Наиболее активная разновидность кремнезема — это водный кремнезем $SiO_2 \cdot nH_2O$, который распространен в природе в виде диатомитов (трепел, опока). Водный кремнезем отличается высокой химической активностью. Он взаимодействует с щелочами даже на холоду. Поэтому применение диатомитов для производства глазури (стекла) представляет определенный интерес. Однако сопутствующие этим породам примеси, главным образом, окислы железа ограничивают их применение только для тех цветных глазурей, где окислы железа не вредны.

Для введения в глазурь кремнезема наибольшее применение как сырье имеют кварцевые пески, так как они распространены почти повсеместно. Наиболее ценные пески, например Люберецкого месторождения (под Москвой), содержат окислы железа 0,02 — 0,30%, что позволяет использовать их для белых эмалей и цветных глазурей с чистой равномерной окраской.

Железистые пески пригодны для цветных глазурей, где чистота тона окраски не играет существенной роли.

Очень важное значение имеет гранулометрический состав песков: желательны мелкозернистые пески (диаметр зерен менее 0,5 *мм*), так как они облегчают химическое взаимодействие и образование расплава.

Показатель светопреломления кремнезема, в зависимости от его модификации, колеблется от 1,544 (для β-кварца) до 1,460 (для кварцевого стекла). Такой низкий показатель светопреломления кремнезема определяет соответствующее светопреломление в силикатном стекле, что способствует получению более интенсивного глушения, обусловливаемого разностью показателей преломления основного стекла и глушителя (см. гл. III).

Щелочные окислы вводятся в глазурь в виде: а) природных минералов, главным образом, из группы полевых шпатов, реже в виде других щелочных алюмосиликатов, например, нефелина, сподумена и прочих минералов и б) искусственных щелочных материалов (соды кальцинированной, поташа, селитры, буры и прочих).

а) *Природные щелочные алюмосиликаты*

Полевые шпаты в зависимости от входящего в их состав щелочного металла делятся на натриевые, калиевые и известковые.

К натриевым полевым шпатам относится альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Альбит плавится при 1120—1220° и при охлаждении образует прозрачное стекло. Альбит имеет в СССР малое распространение, чаще всего он встречается в виде твердого раствора с известковым полевым шпатом (анортит) и образует довольно распространенное семейство плагиоклазов.

Натриевые полевошпатовые минералы в целом имеют гораздо меньшее применение в производстве глазурей, чем калиевые полевошпатовые минералы. Объясняется это не только более ограниченным их распространением в природе, но и тем, что последние обеспечивают более высокие качества глазури в отношении упругих и термических свойств.

К группе калиевых полевых шпатов относится, главным образом, ортоклаз (микроклин) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Наиболее известные месторождения калиевого полевого шпата в Советском Союзе — Карело-Финская ССР, Украина (Токаревка на Волыни), Кавказ, Урал и другие.

Калиевые полевые шпаты всегда содержат больший или меньший процент окиси натрия. Это указывает на то, что K_2O и Na_2O, являющиеся изоморфными окислами, образуют изоморфно-замещенные соединения.

Для большинства полевых шпатов характерно малое содержание окислов железа.

Следует отметить очень важную группу полевошпатовых пород — пегматиты, представляющие собой характерный классический пример природного эвтектического прорастания кварца и полевого шпата. Пегматиты наиболее распространены в природе и потому имеют большое практическое значение.

Содержание щелочей в пегматитах в среднем колеблется от

7 до 9%. Примерный химический состав пегматитов Токаревского месторождения (УССР) (в %): SiO_2—71—75; $Al_2O_3 + TiO_2$—14,0—17,5; $FeO + Fe_2O_3$—от следов до 0,58; CaO—0,50—2,5; MgO—0,2—0,8; Na_2O—3,70—4,5; K_2O—5; потеря при прокаливании 0,25—0,80.

Наиболее вредной примесью в пегматитах является слюда, которая вызывает в глазури появление «мушки» (см. гл. VIII). Поэтому пегматиты необходимо тщательно сортировать.

Из других природных щелочных алюмосиликатов наибольшее практическое значение для производства глазурей имеет н е ф е л и н $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, более ограниченное применение имеют с п о д у м е н $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ и л е п и д о л и т $K_2O \cdot Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot SiF_4$.

Природный нефелин плавится при 1155—1195°. При 1248±5° нефелин переходит в высокотемпературную разность карнегиит.

В чистом виде нефелин имеет следующий химический состав (в %): SiO_2—43,16—43,5; Al_2O_3—31,03—33,32; Fe_2O_3—0,60—1,13; CaO—0,17—0,60; Na_2O—15,80—16,94; K_2O—5,52—6,88; H_2O—0,31—0,66. Богатейшие его залежи известны на Кольском полуострове.

В качестве сырья для промышленности наиболее рентабельными могут быть уртиты или нефелиновые хвосты (отходы апатитовой обогатительной фабрики) следующего химического состава (в %): SiO_2—39,36; $TiO_2 + ZrO_2$—2,19; Al_2O_3—23,78; Fe_2O_3—6,76; CaO—9,12; MgO—0,12; MnO—0,50; Na_2O—9,01; K_2O—4,53; P_2O_5—4,50.

Легкоплавкость и высокая концентрация щелочей делают нефелины очень ценным сырьем для глазури, но повышенное содержание окислов железа ограничивает их применение.

Окись лития Li_2O наиболее часто встречается в лепидолите $K_2O \cdot Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot SiF_4$ (от 3 до 10%) и в сподумене $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (до 8% Li_2O).

Отношение количества Na и Li в изверженных породах составляет по определению Фогта Na : Li=500.

Химические свойства лития определяются его положением в периодической системе элементов Менделеева. Напоминая, в основном Na и K, литий образует более слабое основание.

Li_2O играет в силикатных системах (глазурях) роль плавня и служит для замещения K_2O и Na_2O. Окись лития образует более короткое и в то же время менее вязкое стекло, чем K_2O и Na_2O.

Окись лития, согласно исследованию Н. В. Соломина [43], при замещении ею окиси натрия понижает коэффициент термического расширения стекла, что может быть использовано для изготовления термически стойкой глазури. Такое поведение окиси лития, очевидно, объясняется малым значением коэффициента термического расширения — $2 \cdot 10^{-7}$ (см. табл. 4).

Малый ионный радиус лития способствует ослаблению сил по-

верхностного натяжения, что предотвращает возможность появления некоторых дефектов в глазури, как например, свертывания и разрывов. На этом, очевидно, основано также применение сподумена в качестве эмали для металлических изделий, без промежуточного слоя (грунта).

Сравнительно с другими щелочами окись лития улучшает диэлектрические свойства глазури, увеличивает омическое сопротивление и уменьшает диэлектрические потери глазури, что обусловливается ионным радиусом лития (Li^+ 0,78 Å; Na^+ 0,98 Å и K^+ 1,33 Å) и более высоким значением ионного потенциала (5,37 электрон-вольт против 5,12 и 4,12 соответственно для Na^+ и K^+). В то же время малая теплота гидратации Li_2O (14,40 *ккал/мол*) по сравнению с Na_2O и K_2O (соответственно 35,50 и 42,10 *ккал/мол*) делает глазурь более химически устойчивой и увеличивает стабильность электрофизических параметров.

Температура плавления литиевого минерала сподумена лежит в пределах 1100—1428°; при охлаждении он застывает в прозрачное стекло. Сподумен склонен к полиморфизму, который сопровождается резким увеличением объема (30%). Поэтому, во избежание вспучивания глазури, сподумен рекомендуется предварительно прокаливать до 900—1000°.

Богатые залежи сподуменовых руд в Советском Союзе известны в Завитинском месторождении Читинской области. Для керамической промышленности, в частности для производства глазури, могут быть использованы следующие материалы, содержащие сподумен: 1) сподуменовый концентрат, 2) сподуменовая руда и 3) хвосты термического обогащения руды. Примерные составы указанных природных материалов (по данным автора) приведены в табл. 8.

Таблица 8

Примерный состав природных литиевых материалов

Наименование литиевых материалов	Содержание, %								Потеря при прокаливании, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	
Сподуменовый концентрат .	59,9	28,3	1,16	0,10	0,18	0,12	0,39	6,98	2,80
Сподуменовая руда	74,10	17,00	0,42	0,54	0,20	0,99	4,20	1,48	1,41
Хвосты термического обогащения . .	72,13	18,12	0,86	0,44	0,18	1,91	4,08	2,56	0,22

Из таблицы видно, что все литиевые материалы могут быть использованы в производстве глазурей и эмалей. Так как сто-

имость сподуменовой руды и хвостов во много раз ниже концентрата, то выгоднее пользоваться первыми, особенно в тех случаях, когда требуется вводить небольшой процент лития. Использование бедных литием материалов возможно потому, что главные их компоненты служат основными стеклообразователями.

Из других литиевых минералов следует упомянуть литиевую слюду — лепидолит $Li_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot SiF_4$. Примерный его состав (в %): SiO_2—58,76; Al_2O_3—19,92; Fe_2O_3—0,11; MnO—1,27; CaO—2,07; MgO—0,39; SO_3—0,18; Na_2O—2,18; K_2O—6,29; Li_2O—2,48; F—4,61* [20].

б) *Искусственные щелочесодержащие материалы*

Окись натрия вводится в глазурь через полевые шпаты, а для фриттованных глазурей Na_2O применяется и в виде буры, соды и селитры. Na_2O увеличивает коэффициент термического расширения глазури и понижает ее эластичность.

Главное назначение соды — понизить температуру образования стекла. Температура плавления соды 873°.

Селитра $NaNO_3$ применяется исключительно для целей окисления в тех случаях, когда необходимо предупредить возможное восстановление в печи, например, окислов свинца. Селитра, подвергаясь термической диссоциации, — $2NaNO_3 \rightarrow Na_2O + 2NO + 1{,}5O_2$, создает кислородное давление, которое ослабляет или даже предупреждает восстановление окислов свинца до металла.

Окись калия аналогично окиси натрия вводится через полевые шпаты, а для фриттованной глазури K_2O часто применяется и в виде поташа K_2CO_3, иногда в виде селитры KNO_3, главным образом для целей окисления.

В отличие от Na_2O, окись калия действует более благоприятно в отношении упругих и термических свойств глазури.

Все указанные соли натрия и калия, ввиду их растворимости в воде, применяются исключительно в фриттовых глазурях.

Искусственные литиевые материалы применяются, главным образом, в виде углекислого лития Li_2CO_3. Эта соль практически в воде не растворима, что позволяет использовать ее для сырых глазурей. Технический продукт Li_2CO_3, по данным автора, имеет следующий примерный состав (в %): Li_2O—38—39; SiO_2—1,2—5; Fe_2O_3—0,10—0,15; CaO+MgO—1—1,20.

Окислы кальция и магния. Окись кальция вводится в глазури, главным образом, в виде мела или совместно с MgO в виде доломита. Наибольшей чистотой отличается мел Белгородского месторождения Курской области. Он представляет собой технически чистый $CaCO_3$.

* П. И. Галкин [20] указывает следующий состав легкоплавкой глухой глазури на основе лепидолита (в %): лепидолит—70, апатит—10, поваренная соль—20. Температура фриттования—1200—1300°, температура политого обжига 1050°.

Доломит представляет собой в химическом отношении двойной карбонат кальция и магния $CaO \cdot MgO(CO_2)_2$.

Мощные залежи доломита находятся под Москвой—Щелковское месторождение. Примерный химический состав доломита этого месторождения (в %): CaO — 28 — 31; MgO — 18,5—19,5; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — 0,7 — 0,9; нерастворимый остаток — 3 — 10.

Окись бария встречается в природе, главным образом в виде минералов витерита $BaCO_3$ и барита или тяжелого шпата $BaSO_4$. Залежи витерита в природе очень ограничены. Поэтому чаще применяют синтетический технический углекислый барий, отличающийся большой, приближающейся к химической, чистотой.

Залежи тяжелого шпата довольно распространены в различных районах СССР. Из них наиболее важными как по мощности залегания, так и по чистоте минералов, являются месторождения Грузинской ССР (Кутаисский район). Крупные залежи известны также в Сибири (Саксырское и Чапсордагское месторождения, Салаирское месторождение Западной Сибири), на Урале (Кыштым), в Азербайджанской ССР, в Туркмении и Карело-Финской ССР.

Химическая характеристика баритов некоторых наиболее важных месторождений, по данным автора, приведена в табл. 9 [8].

Таблица 9

Химическая характеристика баритов

Месторождение барита	Содержание, %		Примечание
	$BaSO_4$	Fe_2O_3	
Саксырское	до 98	0,07	Почти чистый
Чапсордагское	97	0,7	Сильно окрашен
Кутаисское	96—97	0,03	Примеси (в %): SiO_2—0,8; Al_2O_3—0,4; CaO+MgO—0,6.
Салаирское	85—92		Отходы от флотации цинкосодержащих руд, загрязнен окислами железа и SiO_2.

Главные свойства барита (по Мостовичу) [65] $BaSO_4$ в чистом виде не изменяются при нагревании даже до 1400°; начало его термической диссоциации можно наблюдать лишь при температуре порядка 1500°. Плавится $BaSO_4$ с частичным разложением при 1580° (температура плавления BaO — около 2000°).

Восстановление $BaSO_4$ в присутствии раскислителей (угля) начинается уже между 600—800°. Разложению $BaSO_4$ способствует также присутствие SiO_2, причем начало химического взаи-

модействия с образованием силикатов наблюдается при относительно низкой температуре, порядка 1000°.

Опыт автора [9] показал, что барит, введенный в смесь для фриттования в присутствии угля, целиком разлагается при температуре плавления фритты (порядка 1200—1250°). Небольшое количество $BaSO_4$ (5—6%) разлагается также и в отсутствии угля, что может быть использовано для свинцовых глазурей, чувствительных, как известно, к восстановительной среде.

Окись бария придает глазури ряд ценных свойств: являясь сильным плавнем, она делает глазурь более легкоплавкой; обладая в то же время высоким показателем преломления, уступающим только свинцу, BaO придает глазури сильный блеск. По коэффициенту термического расширения и по упругим свойствам барий также приближается к свинцу. Стойкость BaO к противодействию газовой среды дают окиси бария очень важные преимущества по сравнению с окислами свинца. Однако ядовитость бариевых соединений ограничивает круг их применения только для изделий, не соприкасающихся с пищей.

Окись стронция по своим свойствам занимает промежуточное положение между CaO и BaO. В настоящее время окись стронция приобретает значение для изготовления легкоплавких глазурей, главным образом для хозяйственного фаянса (см. гл. VI и VII). Окись стронция, подобно BaO, является сильным плавнем, но в то же время имеет преимущество перед BaO, так как она не ядовита.

Окись стронция встречается в природе в виде минерала целестина $SrSO_4$ или реже в виде стронцианита $SrCO_3$. Залежи стронцианита сравнительно редки, а синтетический продукт $SrCO_3$ относительно дорог. Поэтому практическое значение для производства глазурей приобретает целестин. Ю. Г. Штейнберг и Л. В. Романчук [49] приводят химический состав целестинового концентрата (в %): SiO_2 — 6,94; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — 1,6; CaO — 0,28; MgO — 0,07; SrO — 53,6; BaO — 0,13; Na_2O — 0,64; K_2O — 0,118; SO_3 — 37,18.

В условиях фриттования при 1200 — 1250° в присутствии раскислителей $SrSO_4$ разлагается аналогично $BaSO_4$. Незначительный остаток неразложенного $SrSO_4$ (около 0,2% от веса фритты) никакого вредного действия на глазурь не оказывает.

Окислы свинца применяются главным образом в виде свинцового сурика Pb_3O_4 или глета PbO. Первый имеет то преимущество, что, подвергаясь при обжиге термической диссоциации, он выделяет кислород, который препятствует более полному восстановлению его до металлического свинца.

Окись свинца часто получают путем прокаливания металлического свинца в пламенной печи. Для получения глухих глазурей особенно часто применяют свинец в виде кальцины, получаемой путем совместного обжига свинца в смеси с оловом (соотношение от 2 : 1 до 6 : 1).

Окислы свинца сообщают глазурям ряд ценных свойств: легкоплавкость, блеск, высокие механические (кроме твердости) и упругие свойства. Однако ядовитость свинца ограничивает его применение, подобно окиси бария, и свинцовые глазури применяются только для изделий, не соприкасающихся с пищей.

Окись цинка. Природная окись цинка—цинкит ZnO — красновато-коричневого цвета, в природе встречается очень редко и представляет только минералогический интерес. Температура плавления 1260°. Твердость 4 — 4,5. В силикатной смеси ZnO играет роль плавня.

Искусственная ZnO белого цвета с слегка желтоватым оттенком. При нагревании ZnO окрашивается в лимонно-желтый цвет, а при охлаждении принимает вновь прежнюю окраску (фотоэффект); обладает также световым эффектом (сильно светится).

В производстве глазури и стекла окись цинка применяется, главным образом, в виде технического продукта — цинковых белил, используемых для изготовления тертых масляных красок.

Окись бериллия. Бериллий встречается в природе, главным образом, в берилле $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, в хризоберилле $BeO \cdot Al_2O_3$ и фенаките $2BeO : SiO_2$. Распространенность бериллия в природе относительно магния оценивается отношением Mg : Be = 500.

В таблице Периодической системы элементов Менделеева Be занимает место в одной группе с Mg, Ca и Ba и по своим физическим свойствам имеет близкое сходство с Mg, а в отношении химических свойств напоминает Al. Подобно магнию, но еще в большей степени, бериллий уменьшает вязкость стекла (глазури) и способствует его кристаллизации.

Окись бериллия BeO — высокоогнеупорный материал с температурой плавления 2570°, но в обычных силикатных системах, в том числе в глазури (стекле) окись бериллия играет роль плавня. Окись бериллия имеет очень низкий коэффициент термического расширения ($1,56 \cdot 10^{-7}$) и устойчива против влияния химических воздействий окислительной и восстановительной среды. BeO отличается высоким электросопротивлением и малыми диэлектрическими потерями. Эти замечательные свойства BeO в значительной степени передает глазури.

Бериллиевые глазури, подобно бериллиевому стеклу, обладают пониженным коэффициентом термического расширения и применимы, например, для стеатитовых черепков.

BeO сообщает глазури (стеклу) наивысшую твердость, что согласуется с расположением элементов в Периодической системе (см. гл. II).

Для введения в глазурь BeO обычно пользуются техническим продуктом окиси бериллия, который по данным автора состоит

из 97—98% BeO и незначительного количества примесей: 1—1,5% SiO_2; 0,8—1,2% Fe_2O_3; 0,2—0,30% $CaO + MgO$.

Борный ангидрид B_2O_3, как известно из предыдущего изложения, делает глазурь не только легкоплавкой, но сообщает ей ряд очень важных свойств. К недостаткам борного ангидрида следует отнести его летучесть при температуре около 1000°, еще более усиливающаяся в присутствии водяных паров.

Борный ангидрид вводится в глазури, главным образом в виде буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и реже в виде борной кислоты $B(OH)_3$. В безводном состоянии бура плавится при 878°, образуя трудно кристаллизующееся, растворимое в воде стекло.

Однако в настоящее время искусственные борсодержащие материалы в отдельных случаях заменяются природными борными минералами и породами, которые в Советском Союзе приобретают очень большое значение, в связи с эксплуатацией богатых залежей различных разновидностей водных боратов в озере Индер, Казахской ССР.

Природные водные бораты в процессе нагревания при относительно низких температурах выделяют воду и при нагревании до 1000° почти целиком расплавляются.

По виду металлического окисла, входящего в состав боратов, различают следующие группы минералов, встречающихся в Индерском озере Казахской ССР.

В группу кальциевых боратов входят: иниоит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$, колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ и пандермит $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$.

К магниевым боратам относятся: индерит $Mg_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$ и курнаковит $Mg_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$ и ашарит $MgHBO_3$.

Группа кальциево-магниевых и кальциево-натриевых боратов охватывает следующие минералы: индерборит $MgCaB_6O_{11} \cdot 11H_2O$, гидроборацит $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ и улексит $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$.

Примерный химический состав отдельных групп борсодержащих минералов по данным К. М. Федотьева [46] приведен в табл. 10.

Глинозем Al_2O_3 вводится в глазурь главным образом через щелочносодержащие алюмосиликаты, а также в виде глинистых материалов, главным образом в виде каолина.

Главное назначение глинистых материалов — введение в глазурь Al_2O_3, а также стабилизация глазурного шликера. В качестве пластифицирующей добавки применяется наиболее дисперсная глина. Создавая эмульсию, она способствует удержанию в глазурном шликере отдельных частиц во взвешенном состоянии. Быстрое в отсутствии глины оседание частиц компонентов с большим удельным весом или более крупных по размерам вызывает расслаивание глазури. Добавка глины преследует еще и другую цель—повысить прочность и связи между глазурью и керамическим черепком.

Таблица 10

Примерный состав борсодержащих минералов

Наименование групп борсодержащих минералов	Содержание, %						
	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	B_2O_3	H_2O
Кальциевые бораты	0—0,7	0,01—0,7	20,3—38,3	0,08—0,11	0,09—0,11	36,6—48,8	18,0—43,0
Магниевые бораты	0,10—0,20	0,13—0,32	0—0,16	14,7—46,7	0,17—0,20	36,2—40,9	11,3—48,2
Кальциево-магниевые бораты	не обнар.	0,02—0,60	11,2—13,9	0,10—9,9	0,12	40,9—49,2	26,7—39,5
Кальциево-натриевые бораты	0,25	0,07	14,10	0,11	8,1	42,0	37,2

Общее количество добавки сырых глинистых материалов обычно не превышает 5—10%. Большее количество их вызывает серьезный дефект — сборку глазури (см. гл. VIII).

Иногда легкоплавкие глины с некоторыми добавками или без них применяются в качестве земляных глазурей, главным образом, для каменного товара и строительной керамики (см. гл. VII).

К наиболее распространенному типу глазурных глин относятся глины следующего химического состава (в %): SiO_2—56—59; Al_2O_3 — 12,0 — 13,5; Fe_2O_3 — 4 — 5; CaO — 7 — 8; MgO — 1,5 — 2,5; $Na_2O + K_2O$ — 2,5 — 5.

По ОСТ—5539 глазурные глины должны иметь огнеупорность ниже 1180°.

2. *ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

Глушители

В качестве глушителей, главным образом, применяется ряд окислов элементов четвертой и пятой группы Периодической системы Менделеева.

Двуокись олова SnO_2 является наиболее интенсивным глушителем и применяется издавна. Двуокись олова получают окислением металлического олова путем прокаливания в пламенных печах, чаще всего олово применяется в виде кальцины (см. выше).

Удельный вес двуокиси олова, пригодной в качестве глушителя, колеблется от 6,8 до 7,2.

Двуокись олова благоприятно влияет на упругие и термические свойства глазури, а также повышает ее химическую стойкость.

Двуокись циркония ZrO_2 известна в природе в виде редкого минерала баделеита ZrO_2, но применяется, главным образом, в виде минерала циркона $ZrO_2 \cdot SiO_2$.

Низкий коэффициент термического расширения ZrO_2 — 0,84 · 10^{-6} (константа аддитивности в глазури $2{,}1 \cdot 10^{-7}$, см. табл. 4), очевидно, обусловливает высокую термическую стойкость, которую она сообщает глазури.

Температура плавления чистой ZrO_2 около 2900°, при наличии примесей—от 2700—2900° (80—98% ZrO_2). Поэтому она делает глазурь более тугоплавкой. Как и другие окислы четвертой группы периодической системы элементов, ZrO_2 повышает вязкость глазури и увеличивает температурный интервал изменения вязкости.

Удельный вес чистой ZrO_2—5,8. Показатель преломления двуокиси циркония около 2,30, что также определяет ее применение в качестве глушителя.

Электропроводность ZrO_2 мала даже при высоких температурах. Поэтому массы, содержащие цирконий, являются прекрасными диэлектриками. Диэлектрическая проницаемость ZrO_2 — $\varepsilon = 18$. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость двуокиси циркония увеличивается (положительный температурный коэффициент).

Эти особенности двуокиси циркония обусловливают ее применение для улучшения электрофизических характеристик глазури, а высокая химическая инертность ZrO_2 определяет применение материалов, содержащих цирконий, для повышения кислотоупорности глазурей и эмалей.

Богатые залежи в Советском Союзе циркониевых минералов и пород с высокой концентрацией ZrO_2 делают их применение совершенно реальным.

Химический состав цирконового концентрата и двуокиси циркония (по данным автора) приводится в таблице 11.

Двуокись титана TiO_2 встречается в свободном состоянии в различных модификациях и в связанном состоянии в виде минералов: перовскита $CaO \cdot TiO_2$, титанита $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ (41% TiO_2) и ильменита $FeO \cdot TiO_2$ (59,5% TiO_2). По распространению в природе Ti занимает 10-е место среди других элементов. Подобно кремнезему, TiO_2 известна в виде трех полиморфных разностей: рутила, анатаза и брукита, из коих наибольшей химической активностью отличается анатаз, а наименьшей — рутил.

Искусственная двуокись титана различных марок — «твердосплавная», «малярная» и др.—представляет собой форму анатаза. При прокаливании выше 1000° анатаз переходит в наиболее устойчивую модификацию—рутил с увеличением плотности с 3,8 — 3,9 до 4,2—4,3. Следовательно, при необходимости сохранения активности TiO_2, например, в шпинелевых красителях, не надо предварительно прокаливать анатаз.

TiO_2 плавится при температуре около 1800°. Замещая SiO_2 в глазурях, TiO_2 делает их несколько более тугоплавкими. TiO_2 очень чувствительна к изменению газовой среды, в присутствии восстановительных агентов TiO_2 легко восстанавливается до Ti_2O_3 синего цвета и становится при этом полупроводником. Поэтому даже незначительное содержание Ti_2O_3 может явиться источником больших диэлектрических потерь и повышенной электропроводности.

Коэффициент термического расширения колеблется от 4,6—6,1 · 10^{-6} для анатаза, до 6,1 — 7,7 · 10^{-6} — для рутила.

Диэлектрическая проницаемость составляет для анатаза 31, а для рутила — 117.

Высокий показатель преломления TiO_2 (2,52 — 2,76) делает ее ценным материалом для глушения глазури, а высокая кислотоупорность двуокиси титана определяет ее применение в качестве заменителя SiO_2 в кислотоупорных эмалях.

Таблица 11

Химический состав цирконовых материалов

Наименование материала	Содержание, %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	ZrO_2	CaO	MgO
Двуокись циркония	0,57—3,25	0,10—0,59	0,20—0,30	Не опред.	89,5—97,8	0,10—1,0	0,20—1,40
Цирконовый концентрат . .	33,65—37,3	2,20—2,70	0,14—0,38		52,8—61,70	—	0,14—0,17

Наиболее вредной примесью двуокиси титана для белых глазурей являются окислы железа, так как они сообщают глазурям нежелательный желтоватый оттенок.

Выпускаемая нашим заводом «Свободный Труд» двуокись титана различных марок отличается высокой технической чистотой,—содержание TiO_2 достигает 98—99% при ничтожных концентрациях окислов железа (порядка 0,10 — 0,20%).

Сурьма применяется в различных соединениях, главным образом, в виде окиси Sb_2O_3 и метасурьмянокислого натрия $NaSbO_3$.

Высокий показатель преломления Sb_2O_3 — 2,09 объясняет его высокую кроющую способность. Однако сурьма очень ядовита, что ограничивает область ее применения; сурьму вводят в состав глазури для облицовочных плиток, печных изразцов и других изделий. Для хозяйственной посуды сурьма неприменима.

Окислы сурьмы следует вводить только в шихту для фриттования. Добавлять их при помоле не рекомендуется, так как при этом глазурь получается матовой. Последнее обусловливается большой кристаллизационной способностью образующихся в сплаве антимониатов и силикатов.

Окислы сурьмы настолько сильно повышают тугоплавкость и вязкость глазури, что она с трудом вытекает из плавильной печи.

Добавка окислов сурьмы вводится в количестве приблизительно 7—9%.

Сурьмянокислый натрий получается путем прокаливания смеси Sb_2O_3 с содой или с селитрой и представляет собой белый порошок удельного веса 3,4.

В отличие от Sb_2O_3 сурьмянокислый натрий можно вводить как в фритту, так и в виде добавки при помоле. Присадка $NaSbO_3$ составляет 6—8%. Подобно окиси сурьмы $NaSbO_3$ при отклонении от установленного режима может вызвать матовость глазури.

Все сурьмяные соединения чувствительны к восстановительной газовой среде. Восстанавливающаяся при этом металлическая сурьма, подобно свинцу, сообщает глазури грязновато-серый цвет.

Следует отметить, что соединения сурьмы пригодны для глушения глазури (стекла), не содержащей окислов свинца, так как последние, вступая в химическое взаимодействие с Sb_2O_3, образуют при этом желтую, так называемую неаполитанскую, краску.

Фториды в качестве глушителей глазурей применяются, главным образом, в виде искусственных минералов криолита $3NaF \cdot AlF_3$ и реже в виде кремнефторида натрия Na_2SiF_6.

Криолит встречается и в природе, но залежи его настолько редки, что не имеют практического значения.

Криолит плавится при 920° и действует как сильный плавень. Его вводят в глазурь в количествах, не превышающих 12%. При более высоких концентрациях он вызывает расстекловывание глазури.

Существенным недостатком криолита является то, что он понижает упругость глазури.

Кремнефторид натрия является побочным продуктом в производстве суперфосфата. Он очень ядовит, поэтому следует обращаться с ним особенно осторожно. В глазури кремнефторид натрия теряет свою ядовитость, так как в результате пирохимических реакций (при красном калении) разлагается, согласно уравнению $Na_2SiF_6 \rightarrow 2NaF + SiF_4$, причем последний легко улетучивается.

Из природных соединений фтора, имеющих наибольшее применение в практике производства глазурей, следует отметить плавиковый шпат или флюорит CaF_2. Являясь глушителем, он в то же время действует в глазури (стекле), как сильный плавень. Плавиковый шпат, согласно исследованиям Федотьева и Ильинского [50], образует при 810 и 820° с NaF, а также с AlF_3 эвтектики, которые в свою очередь образуют с Al_2O_3 эвтектику при 868°. Предельная добавка плавикового шпата составляет 10%. Содержание CaF_2 ограничивается тем, что при концентрации выше 10% создается опасность выделения нерастворимых в силикатном расплаве (глазури) кристаллов псевдоволластонита $CaO \cdot SiO_2$.

При глушении фторидами происходит «выгорание» фтора. Данные некоторых исследований [50] показывают, что потеря фтора в случае применения CaF_2 составляет около 27%, криолита — 10 — 15%, а кремнефторида — несколько выше. В среднем, угар следует считать 15 — 25%, в зависимости от рода фторида и состава глазури. Природу «выгорания» фтора большинство исследователей объясняет образованием в результате пирохимических реакций летучего фторида кремния SiF_4.

Фосфаты применяются, главным образом, в виде фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$.

Когда-то в качестве глушителей использовали преимущественно костяную муку. В настоящее время, в связи с открытием и разработкой мощных залежей апатита Кукисвумчоррского месторождения (Мурманская область) для этой цели применяют почти исключительно апатит. Последний представляет собой почти чистый минерал; вредных примесей, как например, железа, очень мало. Апатиту сопутствуют фториды, которые усиливают его глушащее действие.

Химический анализ апатита, установленный Н. И. Влодавцем [3], следующий (в %): Al_2O_3—0,30—0,64; TR_2O_3—0,68—0,73; Fe_2O_3 — 0,03 — 0,20; MgO — 0,10 — 0,13; CaO — 54,34 — 53,15; SrO — 1,60 — 2,11; BaO — 0,0 — 0,08; Na_2O — 0,13 — 0,37; K_2O — 0,04 — 0,09; P_2O_5 — 40,14 — 40,71; F — 1,96 — 2,80.

Кроме апатитов, фосфаты кальция встречаются в природе в виде фосфоритов, залежи которых довольно распространены. В Советском Союзе богатые залежи фосфоритов известны во многих районах, однако, малая концентрация P_2O_5 и высокое содержание окислов железа делают применение фосфоритов для глазурей весьма ограниченным.

Красители

Пиролюзит MnO_2 — природный минерал. В СССР известны мощные его залежи на Кавказе — Чиатурское месторождение. Главными примесями, загрязняющими пиролюзит, являются кремнезем и окислы железа, причем вредны только последние, так как они сообщают окраске грязный оттенок.

Пиролюзит (двуокись марганца) обладает довольно высокой упругостью термической диссоциации и при обжиге глазури переходит сначала в окись, а затем в закись марганца по схеме: $2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow 2MnO + O_2$.

Восстановление до MnO происходит наиболее энергично в восстановительной газовой среде и при этом фиолетовая окраска, сообщаемая стеклу, резко ослабляется, что следует учитывать при окраске марганцем.

Окислы хрома применяются в свободном виде, в форме Cr_2O_3 и CrO_3 и в виде соответствующих им солей калия и натрия — хроматов и бихроматов.

Хроматы значительно легче ассимилируются в силикатном расплаве, чем свободные окислы. Однако растворимость в воде ограничивает их применение только для фриттованных глазурей.

Кроме того, очень важным видом сырья для коричневой глазури является природный хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$. Состав этой руды переменный и может быть выражен общей формулой $(Fe, Mg)(Cr_2, Al_2, Fe_2)O_3$. Содержание Cr_2O_3 колеблется от 30 до 60%, имеются незначительные примеси SiO_2, CaO, иногда S и P.

Соединения кобальта наиболее часто применяются в виде окислов: окиси кобальта Co_2O_3 — кристаллы от темносерого до черного цвета, содержание Co не менее 68 — 70%; закиси кобальта CoO — серого цвета, содержание кобальта составляет не менее 77%; закиси — окиси кобальта Co_3O_4 — серого цвета (не менее 72 — 75% кобальта). Красящим началом служит CoO.

Из других соединений кобальта, которые применяются в качестве красителей, известны: фосфорно-кислый кобальт $Co_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — розовые кристаллы (не менее 30% кобальта), азотнокислый кобальт $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — кристаллы розового цвета (20% кобальта) и другие.

Окислы железа являются распространенными красителями для окраски глазурей в красный цвет с различными оттенками — от желтого до коричневого. Для этого применяется чистая крас-

ная окись железа, которая обычно получается из железного купороса ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) прокаливанием его до 650—700°. Для придания этой краске большей устойчивости рекомендуется обжигать смесь железного купороса и окиси цинка (см. выше гл. III).

Окислы никеля известны в виде Ni_2O_3 от темносерого до черного цвета и NiO — зеленого цвета, возможно также применение солей никеля. Красящим началом в глазурях служит NiO.

Окислы меди применяются, главным образом, в виде CuO; введения $CuSO_4$, как правило, надо избегать в силу тех осложнений, которые дает сера. Медный купорос можно применять только после предварительного прокаливания.

Глава VI

КЛАССИФИКАЦИЯ, МЕТОДЫ РАСЧЕТА, ПРИГОТОВЛЕНИЕ И НАНЕСЕНИЕ ГЛАЗУРЕЙ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ГЛАЗУРЕЙ

По *компоненту* шихты, определяющему характерные особенности глазури, различают: полевошпатовые, земляные, свинцовые, борные, свинцово-борные, смешанные и соляные глазури.

По *способу приготовления* бывают глазури сырые и фриттованные.

По *признаку плавкости* глазури делятся на тугоплавкие и легкоплавкие.

По *внешнему виду* глазури делятся на прозрачные и глухие, цветные и бесцветные, блестящие и матовые или кристаллические, с ровной окраской и декоративные (потечные, инкрустированные, самосветящиеся, авантюриновые и кракле).

По *признаку применения* различают глазури: фарфоровую, фаянсовую, для гончарного, каменного товара и пр.

Рассмотрим основные характерные особенности различных видов глазурей, охватываемых приведенной классификацией.

Полевошпатовые глазури. Сюда относятся тугоплавкие прозрачные глазури, бедные окислами щелочных и щелочно-земельных металлов. Применяются они, главным образом, для изделий с плотным черепком, типа фарфора, каменного товара и для твердого фаянса.

Земляные глазури представляют собой легкоплавкие глины с флюсующими добавками. Применяются они, главным образом, для изделий с каменным и полукаменным черепком и для строительных материалов, для которых принят однократный обжиг.

Свинцовые, борные и борно-свинцовые глазури—это легкоплавкие глазури, более или менее богатые содержанием окислов свинца и бора. Они служат для глазуровки изделий с пористым черепком, типа фаянса, майолики и обыкновенного гончарного товара.

Смешанные глазури также легкоплавки, содержат мало или совсем не содержат свинца. Легкоплавкость достигается, глав-



ным образом, за счет щелочей и бора. Применяются для тех же изделий, что и свинцовые и борные глазури.

Соляные глазури представляют собой продукт взаимодействия поваренной соли с керамическим черепком в присутствии водяных паров. Применяются они обыкновенно для изделий с каменным черепком, например, канализационных труб.

Сырые глазури изготовляются путем тонкого помола шихты с последующим нанесением глазурного шликера на керамический черепок. Это, обычно, тугоплавкие, полевошпатовые глазури, но иногда в сыром виде применяются и легкоплавкие, например, богатая свинцом гончарная глазурь.

Фриттованные глазури изготовляются путем предварительного спекания или, лучше, сплавления шихты в специальных печах. В отличие от сырых—фриттованные глазури, как правило, легкоплавкие. Фриттование диктуется необходимостью устранить отклонения от заданного состава глазури, которые вызываются растворимостью некоторых компонентов. Кроме того, фриттование производят для получения более легкоплавкой глазури (см. ниже).

Тугоплавкие глазури характеризуются температурой политого обжига выше 1230°. Типичным представителем для них являются фарфоровые полевошпатовые глазури. Применяются они, главным образом, для керамических изделий, подвергаемых однократному (политому) обжигу.

Легкоплавкие глазури (земляные, свинцовые, борные и смешанные) характеризуются политым обжигом ниже 1230° и применяются для керамических изделий типа хозяйственного фаянса, майолики и строительных материалов.

Глухие глазури (эмали) получаются введением различных глушителей—соединений олова, сурьмы, фтора, циркония и пр. Применяются они, преимущественно, для облицовочных плиток, печных изразцов, майолики и фаянса.

Цветные глазури изготовляются путем добавки соответствующих красителей.

Матовые и *кристаллические* глазури. Наряду с наиболее часто встречающейся прозрачной глазурью с блестящей стекловидной поверхностью бывают глазури, которым специально сообщают матовость или вызывают искусственно кристаллизацию на поверхности. Этим уменьшаются блеск и световые эффекты глазури. Применяются такие глазури, главным образом, для строительной керамики.

Декоративные глазури обладают своеобразными внешними эффектами. К ним относятся: потечные, инкрустированные, самосветящиеся, авантюриновые, кракле и другие.

Потечные глазури представляют собой легкоплавкие

цветные глазури, которыми обрызгиваются изделия (например, вазы), политые бесцветной или цветной, но иначе окрашенной глазурью. При дополнительном обжиге потечные глазури растекаются, благодаря чему получаются своеобразные эффекты.

Инкрустированные глазури. При нанесении на изделие основной глазури оставляются свободные места, на которые затем наносится бесцветная или иначе окрашенная глазурь; изделие после этого подвергается муфельному обжигу.

Самосветящиеся глазури изготовляются из цветных свинцовых глазурей введением в них вольфрамо-кальциевой соли в смеси с ничтожной присадкой соли тория.

Авантюриновые глазури представляют собой бессвинцовые или малосвинцовые богатощелочные глазури с мельчайшими золотыми блестками, которые создаются внутри глазурного слоя за счет введения 10 — 30% окиси железа. Они применяются только на фаянсе.

Глазури кракле представляют собой особый весьма эффектный вид украшения изделий. Различают накладные и цековые глазури кракле. Отличаются они тем, что на поверхности глазури искусственно создаются мелкие трещины, которые закрашиваются соответствующими красителями и закрываются путем повторного обжига.

По признаку практического применения глазурей для различных видов керамических изделий они отличаются следующими особенностями:

фарфоровая глазурь — обычно сырая, полевошпатовая, отличается в зависимости от типа фарфора большей или меньшей тугоплавкостью выше 1250°, применяется как для однократного обжига (электрофарфор) так и для двойного обжига (хозяйственный фарфор).

Фаянсовая глазурь относится к типу глазурей с широким диапазоном плавкости от 920° — 1080° до 1220 — 1280°. Первый тип наиболее легкоплавкой глазури, как правило фриттованной, предназначается для двойного обжига, главным образом, для декоративного фаянса. Глазурь второго типа, обычно сырая полевошпатовая, применяется при однократном обжиге, например, для санитарного фаянса.

Глазурь для майолики и гончарного товара относится к классу самых легкоплавких фаянсовых глазурей, обычно фриттованных, окрашенных, свинцовых и бессвинцовых, применяется обычно для двойного обжига.

Глазурь для каменного товара относится к типу умеренно легкоплавких, приближающихся к тугоплавким глазурям 1140 — 1250°. Наиболее типичная глазурь—земляная, часто применяется полевошпатовая глазурь, а для канализационных труб — соляная глазурь (см. гл. VII).

2. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ГЛАЗУРЯМ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Глазурь, правильно подобранная к керамическому черепку, должна удовлетворять следующим требованиям:

1. Она должна иметь ровную, зеркальную блестящую стекловидную поверхность, за исключением тех случаев, когда преследуется цель получения специальных матовых или кристаллических глазурей.

2. Глазурное покрытие должно прочно соединяться с керамической основой, без трещин (цека) или отслаивания (отскакивания) и прочих пороков (см. гл. VIII).

Глазури, предназначаемые для декорируемых изделий, не должны разрушать краски.

Разумеется, глазури должны, кроме того, удовлетворять и другим требованиям, если такие к ним предъявляются по условиям их применения, как, например, в отношении химической стойкости, термической устойчивости и пр.

Основным из важнейших свойств, определяющих качество глазури, является плавкость. Глазурь не имеет определенной точки плавления и характеризуется некоторым температурным интервалом между началом размягчения и полным расплавлением (текучестью). Плавкость, как и другие свойства глазурей, тесно связана с их химическим составом. Были попытки выразить эту зависимость формулами [50]. Однако они теоретически не обоснованы и на практике не оправдываются. Поэтому мы на них не останавливаемся. Практически плавкость глазурей устанавливается эмпирическим путем (см. гл. IX).

Состояние подвижности, соответствующее верхнему пределу плавкости, главным образом, и характеризует нормальный разлив глазури. Однако и нижний предел плавкости—начало размягчения—представляет также большой интерес, так как температурный интервал плавкости глазури в целом в некоторой степени характеризует вязкость глазури и позволяет правильно ориентировать обжиг, без опасения вызвать стек глазури или, наоборот, неполное растекание ее по поверхности обжигаемого изделия. Имея в виду, что в промышленных печах всегда существует некоторый перепад температур как по вертикали, так и по горизонтали печного пространства, а также трудность регулирования температуры с точностью 20—30°, необходимо, чтобы глазури имели возможно более широкий интервал обжига. Нижний предел плавкости (начало размягчения) должен при этом быть не очень низким, так как это способствует образованию наколов и других пороков.

Плавкость глазури должна быть обязательно ниже плавкости соответствующего черепка. Она должна давать нормальный разлив при температурах, лежащих значительно ниже температуры размягчения (деформации) черепка.

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СОСТАВА ГЛАЗУРЕЙ

Химический состав глазури обычно выражается молекулярной формулой и в весовых процентах. Молекулярная формула, как и в случае стекла, характеризует степень насыщения SiO_2 и Al_2O_3 окислами одно- и двувалентных металлов, причем для удобства сравнения между собой глазурей различных составов принято общее содержание окислов группы R_2O и RO приводить к единице. Таким образом, молекулярная формула глазури принимает общий вид: $RO \cdot mR_2O_3 \cdot nRO_2$, причем в RO входят все металлические окислы группы R_2O и RO, а в R_2O_3—полуторные окислы Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, а в RO_2—кислотные окислы: SiO_2, TiO_2, ZrO_2, SnO_2, B_2O_3, P_2O_5.

Типы глазурей для различных видов керамических изделий и их примерные составы могут быть выражены следующими общими молекулярными формулами:

$1RO \cdot 0{,}1—0{,}4\ Al_2O_3 \cdot 2{,}5—4{,}5\ SiO_2$—сырые глазури всех видов керамических изделий с пористым черепком;

$1RO \cdot 0{,}2—0{,}6\ Al_2O_3 \cdot 2—5SiO_2$—сырые глазури для изделий с каменным черепком, обыкновенно бессвинцовые;

$1RO \cdot 0{,}5—1{,}2\ Al_2O_3 \cdot 5—12SiO_2$—сырые полевошпатовые глазури для изделий типа фарфора или твердого фаянса, причем верхние пределы для Al_2O_3 и SiO_2 относятся к фарфоровым, а нижние — к фаянсовым глазурям;

$1RO \cdot 0{,}3Al_2O_3 \cdot 0{,}2 — 0{,}5SnO_2 \cdot 2—4SiO_2$ — фриттовые глухие глазури для облицовочных плиток, печных изразцов;

$1RO \cdot 0{,}1—0{,}4Al_2O_3 \cdot 0—0{,}5B_2O_3 \cdot 2—4SiO_2$—фриттовые глазури для изделий с пористым черепком.

Следует отметить, что в формуле для сырых глазурей большое значение приобретает соотношение между окислами группы $R_2O(Na_2O + K_2O)$ и $RO(CaO + MgO)$. Практически, например, установлено, что сильно кремнеземистый черепок более прочно соединяется со щелочной глазурью, а глиноземистый черепок—с глазурью известковой (конкретные примеры см. ниже).

Выше мы отмечали ту роль, которую играет степень кислотности в отношении согласованности глазури с черепком. Степень кислотности определяет также некоторые другие свойства глазурей. Так, например, отношение $\frac{SiO_2}{RO}$ для легкоплавких глазурей должно колебаться в пределах 2,5—4,5. Если это отношение превышает 4 (для безборных глазурей), то такая глазурь более тугоплавка. Наоборот, если это отношение меньше 2,5, то свинцовая, борная и свинцово-борная глазури слишком легкоплавки. Они стекают с черепка и впитываются им. Бессвинцовая же глазурь при этом приобретает большую склонность к расстекловыванию, причем эта склонность к кристаллизации проявляется,

правда, значительно слабее, и в случае, когда молекулярное отношение $SiO_2 : RO = 2{,}5 \div 3$.

Намечая для того или иного керамического черепка использование какой-либо типовой глазури, необходимо произвести некоторые расчеты, которые выражаются в следующем: 1) расчет молекулярной формулы глазури по данным ее весового химического анализа, 2) расчет шихты на основе данных химического анализа отдельных ее компонентов и молекулярной формулы глазури, 3) расчет коэффициента термического расширения глазури, пользуясь константами аддитивности для отдельных окислов, входящих в состав глазури (табл. 3 и 4).

Вычисленный коэффициент термического расширения глазури имеет большое значение, так как он позволяет в первом приближении оценить пригодность намеченного состава глазури.

Разумеется, коэффициент термического расширения уже приготовленной глазури можно гораздо точнее установить экспериментальным путем.

Коэффициент термического расширения керамического черепка, как грубо гетерогенной системы, не поддается расчету на основе аддитивности и потому он определяется экспериментально.

Так как на предприятиях не всегда имеется соответствующий прибор (дилатометр), то подбор глазури для одного и того же черепка можно делать и без определения коэффициента термического расширения черепка. Для этого рассчитывают, а затем приготовляют глазури с относительно большим и относительно малым коэффициентом расширения, а результаты экспериментирования на черепке дают указания, в каком направлении следует изменять состав глазури, чтобы сделать ее вполне согласованной с керамической основой. Только эксперимент может решить окончательно вопрос о пригодности глазури.

Метод расчета коэффициента термического расширения глазурей приведен выше (см. выше гл. II).

Для вычисления молекулярной формулы глазури, на основании ее химического анализа, следует число весовых процентов каждого входящего в состав глазури окисла делить на его молекулярный вес. Например, мы имеем фарфоровую глазурь следующего химического состава (в весовых %): SiO_2—72,2; Al_2O_3—16,3; Fe_2O_3—0,34; TiO_2—0,24; CaO—4,01; MgO—2,47; Na_2O—2,37; K_2O—2,11. Тогда молекулярный состав глазури выразится:

72,2 : 60 = 1,207	*мол*	SiO_2;	4,01 : 56 = 0,071	*мол*	CaO;
16,3 : 102 = 0,160	„	Al_2O_3;	2,47 : 40 = 0,062	„	MgO;
0,34 : 160 = 0,002	„	Fe_2O_3;	2,37 : 62 = 0,038	„	Na_2O;
0,24 : 80 = 0,003	„	TiO_2;	2,11 : 94 = 0,022	„	K_2O
		Всего:	0,193	*мол*	RO

Чтобы молекулярное содержание RO привести к единице, следует в данном случае число молекул каждого окисла делить

на 0,193. Тогда молекулярная формула глазури примет следующий вид:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}200\ Na_2O \\ 0{,}114\ K_2O \\ 0{,}321\ MgO \\ 0{,}368\ CaO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 0{,}829\ Al_2O_3 \\ 0{,}010\ Fe_2O_3 \end{matrix} \left\} \begin{matrix} 6{,}25\ SiO_2 \\ 0{,}015\ TiO_2 \end{matrix}\right.$$

или в общем виде $1RO \cdot 0{,}839R_2O_3 \cdot 6{,}265\ SiO_2 + TiO_2$.

На основании молекулярной формулы можно вычислить состав соответствующей глазурной шихты. Пусть, например, мы имеем легкоплавкую свинцовую глазурь следующего состава: $0{,}21Na_2O \cdot 0{,}05CaO \cdot 0{,}74PbO \cdot 0{,}178Al_2O_3 \cdot 2{,}14SiO_2$, причем эти окислы мы будем вводить в виде кальцинированной соды, мела, сурика, глуховецкого каолина и кварца.

Тогда состав шихты выразится (в *кг*):

Сода кальцинированная . . . $0{,}21 \cdot 106 = 22{,}6$

Мел . . . . $0{,}05 \cdot 100 = 5{,}0$

Свинцовый сурик Pb_3O_4 . . . $0{,}74 \cdot \frac{685}{3} = 169{,}0$

Кремнезем, вводимый в виде каолина, составит $0{,}178 \cdot 2 = 0{,}356$ *мол* ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Следовательно, кварца потребуется $2{,}14 - 0{,}356 = 1{,}784$; $1{,}784 \times 60 = 107{,}0$ *кг*.

Количество каолина составит $0{,}356 \cdot 258 = 46{,}0$ *кг* (258—молекулярный вес каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), из коих 26 *кг* можно вводить в шихту, а 20 *кг* — в мельницу, при помоле.

Следует оговориться, что все расчеты являются условными, так как они приведены для химически чистых материалов. Для реальных материалов следует внести соответствующие поправки на основании данных химического анализа.

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И НАНЕСЕНИЕ ГЛАЗУРИ

Сырые глазури. Для получения однородной смеси прибегают обычно к двойному помолу. Первый более грубый помол отдельных кусковых сырьевых материалов, как кварц, полевой шпат, доломит осуществляется сухим способом на бегунах или в шаровой мельнице. Второй—тонкий, совместный помол всех составляющих смеси (шихты в целом) осуществляется мокрым способом в шаровой мельнице.

Тонкость помола в производственной практике определяется для фарфоровой и фаянсовой глазури остатком на сите в 10 000 *отв/см*² не более 0,1%. Для глазурей других изделий допускается более грубый помол. Например, для кислотоупоров допускается остаток в 0,5—0,8% на том же сите. Более грубый помол для этих изделий обусловливается исключительно технико-экономическими соображениями. В связи с тем, что к глазу-

рям для кислотоупоров предъявляются значительно менее жесткие требования в отношении качества разлива и блеска, при изготовлении таких глазурей допустим более грубый помол, который осуществляется с меньшими затратами времени и энергии, чем тонкий помол.

Фриттованные глазури. В случае, когда для глазурей, преимущественно легкоплавких, применяются растворимые в воде материалы, как например, сода, поташ, бура и другие (см. гл. V), прибегают к фриттованию, так как растворение этих материалов в воде глазурного шликера нарушает химический состав глазури. В процессе фриттования Na_2O, K_2O, B_2O_3 реагируют с прочими компонентами глазурной смеси и образуют практически нерастворимые соединения. Кроме того, стеклообразное состояние, которое достигается при фриттовании, делает глазурь и более легкоплавкой (см. гл. I и II).

Для приготовления фритты отдельные кусковые компоненты шихты подвергаются сухому, относительно грубому помолу с доведением размера зерен кварца и полевого шпата не выше 0,5—0,7 *мм*, а доломита или известняка—не более 0,2 *мм*. Этот размер частиц достаточен для обеспечения нормального хода варки. Измельченные и предварительно просеянные через соответствующие сита материалы, в количествах, предусмотренных составом фритты, поступают в смеситель.

Фриттование глазури производится в специальных печах, типа стеклоплавильных ванных периодического действия или горшковых, или более совершенных современных печей типа вращающихся, которые отличаются значительной экономией топлива и удобством в обслуживании.

Фриттование обычно производится при температуре порядка 1200—1300° и чаще всего доводится до более или менее полного плавления, а иногда только до спекания шихты. Сплавленная фритта отличается большей легкоплавкостью и большей стойкостью против гидролиза. Фритта же, доведенная только до спекания, более тугоплавка и проявляет некоторую склонность к гидролизу, что нарушает однородность глазури. Поэтому рекомендуется доводить фритту до более или менее полного плавления.

Сплавленная или спекшаяся фритта выливается или выгружается в бассейн с водой, где она подвергается мокрой грануляции. Гранулированная фритта сильно разрыхляется и этим облегчается размол, который осуществляется обычно в шаровой мельнице мокрым способом до такой же тонины, как и для сырых глазурей.

Глинистые добавки, необходимые для введения в глазурь достаточного количества Al_2O_3, следует давать в фриттовую шихту с таким расчетом, чтобы часть их (около 7—10% от веса глазури) можно было вводить при помоле для придания глазури необходимой пластичности (в целях лучшего приставания глазури к черепку) и предупреждения оседания шликера.

Нанесение глазури на черепок изделий можно производить:

1) сухим путем—посыпанием;
2) мокрым—погружением (окунанием или поливанием);
3) обрызгиванием при помощи пульверизатора или аэрографа;
4) кистью.

Сухой способ применяется очень редко, преимущественно для нанесения глазури на простой, сырой (необожженный) горшечный товар.

Нанесение глазури обрызгиванием или при помощи кисти имеет также ограниченное распространение. Обрызгивание применяется, главным образом, в тех случаях, когда на изделия наносятся разноцветные глазури, однако, при этом способе труднее достигнуть равномерности толщины слоя глазури, чем при обычном способе—окунанием или поливанием. Кроме того, этот способ требует более квалифицированной рабочей силы и специальной вентиляционной установки для вытяжки пыли. К помощи же кисти прибегают обычно только при раскраске изделий.

Наиболее широкое применение имеет мокрый способ (окунание или поливание).

В последние годы ручной способ глазурования керамических изделий постепенно вытесняется механизированным машинным способом. Широкое распространение нашло машинное глазурование облицовочных плиток (например, на заводе им. Булганина в Москве).

Толщина наносимого слоя глазури в значительной мере определяется плотностью шликера и продолжительностью выдержки изделий в глазурной ванне. Поэтому следует постоянно поддерживать ту плотность, которая установлена в производстве для того или другого вида изделий. Плотность глазурного шликера контролируется ареометром или пикнометром (см. гл. IX).

Так как взвешенные в глазурном шликере более грубые частицы постепенно оседают на дно ванны и этим самым вызывают изменение плотности, то приходится шликер все время поддерживать во взмученном состоянии. Для взмучивания применяются специальные мешалки, приводимые в движение мотором или от руки. Наряду с этим для замедления осаждения частиц прибегают к добавлению веществ, которые увеличивают коллоидную составляющую шликера (каолин, глина) или увеличивают плотность дисперсионной среды — воды ($NaCl$).

Глава VII

ТИПОВЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И ИХ ГЛАВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Классификация типовых глазурей построена по признаку их практического применения для различных видов керамических изделий.

1. ГЛАЗУРИ ДЛЯ ФАРФОРА И ЭЛЕКТРОКЕРАМИКИ

Типичным представителем глазурей этого класса является фарфоровая сырая полевошпатовая глазурь. Температура плавления ее — 1250 — 1450° и даже выше, в зависимости от состава фарфорового черепка, для которого предназначается данная глазурь: верхний предел — для более твердого фарфора, а нижний — для менее твердого, полевошпатового фарфора.

Глазури для изделий типа твердого фарфора

Состав глазурей для твердого фарфора характеризуется общей формулой: $1RO^* \cdot 0{,}5 - 1{,}2Al_2O_3 \cdot 5 - 12SiO_2$.

Если сопоставить ее с общей молекулярной формулой для разных видов твердого фарфора:

$$1\ RO \cdot 3{,}10-4{,}6\ Al_2O_3 \cdot 14{,}5-20{,}8\ SiO_2.$$

то видно, что глазурь и фарфор очень близки между собой по химическому составу (фарфор отличается лишь бо́льшим содержанием SiO_2 и Al_2O_3, что и определяет его большую тугоплавкость по сравнению с соответствующей глазурью). Поэтому фарфоровая глазурь отличается лучшей согласованностью с черепком.

Наиболее тугоплавкая глазурь применяется для пирометрического фарфора. Состав ее выражается следующей молекулярной формулой:

$$\left.\begin{matrix}0{,}1\,K_2O + Na_2O \\ 0{,}7\,CaO \\ 0{,}2\,MgO\end{matrix}\right\}\ 1{,}5\,Al_2O_3 \cdot\ 10\,SiO_2.$$

* RO чаще всего состоит из 0,3 $K_2O + Na_2O$ и 0,70 **CaO + MgO.**

По сравнению с общей формулой содержание Al_2O_3 в этой глазури увеличено до 1,5 *мол*, что вызывается необходимостью повышения ее термической стойкости. Изменение в соотношении окислов группы RO в сторону увеличения $CaO + MgO$ за счет $K_2O + Na_2O$ объясняется тем, что более известковая глазурь, как показывает практика, обеспечивает лучшую согласованность с сильно глиноземистым (глинистым) черепком.

Температура политого обжига пирометрического фарфора 1400—1450° и выше.

Состав глазури для хозяйственного фарфора, применяемой некоторыми нашими заводами, может быть выражен следующей молекулярной формулой:

$$\left.\begin{matrix}0{,}30\,K_2O + Na_2O \\ 0{,}45\,CaO \\ 0{,}25\,MgO\end{matrix}\right\}\ 0{,}5\,Al_2O_3\ \Big\}\ 5{,}2\,SiO_2.$$

Этой глазури отвечает следующий примерный состав шихты (в %): пегматит токаревский—35,0; песок кварцевый—18,0; череп фарфоровый—25,0; каолин глуховецкий—5,0 и опока боровичская—17,0.

Температура политого обжига 1300—1350°.

Г. Л. Ефремов и Т. Я. Кириллова (26) на основе длительного опыта работы на Государственном фарфоровом заводе им. Ломоносова рекомендуют следующий состав бесполевошпатовой глазури (в %): песок кварцевый—45,2; череп фарфоровый — 8,0; каолин сырой — 12,0; каолин жженный — 18,0; мрамор (или мел) — 16,0; окись магния — 0,8. Температура политого обжига 1380 — 1410°. Эта глазурь, практически лишенная окислов щелочных металлов, естественно, отличается тугоплавкостью, повышенной вязкостью и коротким температурным интервалом плавкости за счет повышения температуры начала плавления. Если интервал плавкости обычной фарфоровой глазури для хозяйственной посуды лежит в пределах 1210 — 1320°, то для данной глазури он составляет 1320 — 1400°. Такой состав глазури делает ее более стойкой против «вскипи», к которой склонна более легкоплавкая глазурь с малой вязкостью и относительно низкой температурой начала плавления (см. гл. VIII).

Состав глазури для электротехнического фарфора может выражаться следующей примерной формулой:

$$\left.\begin{matrix}0{,}37\,CaO \\ 0{,}32\,MgO \\ 0{,}20\,Na_2O \\ 0{,}11\,K_2O\end{matrix}\right\}\ 0{,}8\,Al_2O_3\ \Big\}\ 6\,SiO_2$$

Состав этой белой глазури, а также ее производной коричневой глазури и соответствующих им шихт приведен в табл. 12 и 13.

Таблица 12

Примерный состав глазурей для электротехнического фарфора

Наименование глазури	Содержание, %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	MnO
Белая	72,20	16,25	0,34	0,24	4,01	2,47	2,37	2,11	—	—
Коричневая . .	67,0	13,40	3,20	0,30	4,15	2,50	1,30	1,25	3,60	3,35

Таблица 13

Примерный состав шихт глазурей для электротехнического фарфора

Наименование глазури	Содержание, %							
	пегматит токаревский	песок кварцевый	опока известковая	глина часовярская	каолин	черел фарфоровый	пиролюзит	хромистый железняк
Белая	41,0	20,0	10,2	5,0	5,0	18,8	—	—
Коричневая . . .	38,4	14,6	9,0	4,3	4,3	19,4	4,0	6,3

Температура политого обжига 1280 — 1320°.

Глазурь для циркониевого фарфора

В последнее время, в связи с повышенными требованиями, предъявляемыми техникой к термической прочности керамических изделий, главным образом электроизоляторов, появился большой интерес к циркониевому фарфору. Высокая термическая стойкость этого материала в значительной степени определяется его низким коэффициентом термического расширения порядка $4{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Глазурь для циркониевого фарфора должна, разумеется, также отличаться низким коэффициентом термического расширения. Примерный состав такой глазури (опаковой) следующий:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}2\,Na_2O + K_2O \\ 0{,}45\,MgO \\ 0{,}15\,CaO \\ 0{,}20\,ZnO \end{matrix}\right\} 0{,}3 - 0{,}4\,Al_2O_3 \left\{\begin{matrix} 3 - 4{,}5\,SiO_2 \\ 0{,}5 - 0{,}7\,ZrO_2 \\ 0{,}2\,B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Наличие значительного содержания магнезии в данной глазури позволяет с успехом применять для ее производства природные магниевые бораты (см. гл. V).

Температура политого обжига 1270—1320°.

Специальные глазури для высоковольтного фарфора (полупроводящие глазури)

Неравномерность распределения потенциала вдоль гирлянды высоковольтных изоляторов, которая особенно усиливается в условиях влажной и загрязненной атмосферы, приводит к целому ряду неполадок в процессе их эксплуатации.

Одним из наиболее интересных способов выравнивания напряжения является нанесение на фарфор слоя глазури, обладающей пониженным омическим сопротивлением (повышенной электропроводностью).

Согласно английскому патенту 577748 (1946) и некоторым литературным данным [57] этот тип так называемых полупроводящих глазурей состоит из 60—70% обычной глазурной шихты, служащей стекловидной основой и 40—30% смеси металлических окислов: Fe_2O_3, TiO_2, ZnO, NiO и др. в различных сочетаниях, например, Fe_2O_3—TiO_2, Fe_2O_3—ZnO, Fe_2O_3—NiO или в виде более сложных смесей, как например: Fe_2O_3—ZnO—NiO. Указанная смесь металлических окислов служит кристаллической составляющей для глазурей этого типа.

Как показывают и исследования автора, сущность получения полупроводящих глазурей основана на том, что в условиях обжига фарфора при температурах порядка 1300° металлические окислы взаимодействуют между собой и образуют соединения типа шпинелей. Изоморфное строение шпинелевых образований способствует созданию непрерывного ряда твердых растворов, что в свою очередь, обеспечивает создание непрерывной сетки кристаллов, непрерывность кристаллических цепочек и предопределяет равномерность распределения омического сопротивления в глазури. Шпинели из группы ферритов обладают объемным омическим сопротивлением порядка 10^4—10^6 *ом · см*, и этим они в значительной степени обусловливают повышенную электропроводность глазурного покрытия в целом. Объемное удельное сопротивление полупроводящей глазури колеблется в широких пределах от 10^5 до 10^{10} *ом · см* (в среднем 10^7), в то время как для обычной глазури оно выражается в 10^{12}—10^{14} *ом · см*. Омическое сопротивление при одном и том же составе зависит от строения глазури, которое, в свою очередь, определяется режимом обжига (газовой средой, температурой и продолжительностью обжига).

Этот тип глазурей в зависимости от состава более или менее

чувствителен к восстановительной газовой среде обжига. Применение же окислительной среды обжига невозможно, так как фарфоровый черепок при этом вспучивается (появляются пузырьки).

Стеатитовая глазурь

Стеатит с присадкой глинистых материалов и окиси бария имеет коэффициент термического расширения, близкий к твердому фарфору[1] и, следовательно, для этого типа изделий подходит фарфоровая глазурь. Следует, однако, иметь в виду, что степень кислотности стеатита значительно ниже, чем у фарфора. Поэтому система глазурь — стеатит имеет очень высокую реакционную способность, и процессы химического взаимодействия в ней распространяются вглубь черепка и приводят к сухости глазури. Во избежание этого явления фарфоровую глазурь следует наносить на стеатитовый черепок более толстым слоем.

Кроме того, в целях улучшения качества глазури для стеатитового черепка рекомендуется несколько понизить степень кислотности фарфоровой глазури, за счет некоторого увеличения содержания окислов двувалентных металлов, например BaO, ZnO, MgO (на 1—3%). Поэтому для стеатитовых изделий, особенно обладающих низким коэффициентом термического расширения (например, с присадкой циркониевых материалов), может быть вполне рекомендована вышеприведенная глазурь для циркониевого фарфора, так как она отличается низкой степенью кислотности и малым коэффициентом термического расширения.

Для этого типа стеатитовых изделий особенно рекомендуется бериллиевая глазурь, получаемая частичной заменой полевого шпата в фарфоровой глазури материалами, содержащими бериллий. Низкий коэффициент термического расширения окиси бериллия, как отмечалось выше (см. гл. V) обусловливает высокую прочность бериллиевых глазурей. Имеются указания (55), что даже частичная (около 25%) замена полевого шпата в глазурной шихте бериллом заметно повышает устойчивость глазури к цеку.

Замена натрия и калия бериллием приобретает особенно важное значение для высокочастотного стеатита, так как бериллий заметно улучшает электрофизические характеристики керамических диэлектриков.

К преимуществам бериллиевых глазурей следует отнести также их колористическую особенность—они облегчают разделку изделий высокого обжига (выше 1350°) хромовыми зелеными красителями.

[1] Экспериментально установлено, что для электротехнического фарфора при 100° коэффициент термнческого расширения составляет $4{,}8 \cdot 10^{-6}$, а для стеатита, содержащего BaO, коэффициент расширення прн тех же условиях равен $4{,}6 \cdot 10^{-6}$.

К существенным недостаткам бериллиевых глазурей относится малая вязкость и связанный с ней короткий температурный интервал плавления.

Глазурь для низкообжигового стеатита

В иностранной литературе [64] рекомендуется для политого обжига стеатита при температуре не выше 980° легкоплавкая фритта следующего состава:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}81\,PbO \\ 0{,}19\,Na_2O \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 0{,}041\,Al_2O_3 \\ 1{,}774\,B_2O_3 \end{matrix}\right\} 3{,}372\,SiO_2.$$

Для стабилизации глазурного шликера составляется смесь из 94% тонкомолотой фритты и 6% каолина. Глазурь наносится на вполне обожженный черепок при помощи пульверизации.

Легкоплавкая глазурь может представить интерес, главным образом, для так называемого низкообжигового стеатита, который получается на основе предварительно синтезированного клиноэнстатита, с введением плавней (например PbO) и пластифицирующих глинистых добавок.

Глазури для мягкого фарфора

Для мягкого фарфора, типа фриттового или костяного, применяются легкоплавкие фаянсовые глазури. Так, например, для фриттового фарфора с бисквитным обжигом при 1250° применяется фриттованная глазурь следующего состава:

$$0{,}31K_2O \cdot 0{,}23\ Na_2O \cdot 0{,}46\ PbO \cdot 1{,}72\ SiO_2.$$

Политой обжиг при температуре 1100 — 1150°.

Декоративные и цветные глазури для фарфора

Кристаллические глазури. Обычно эти глазури получаются нанесением на глазурованную поверхность (обожженную) второго тонкого слоя легкоплавкой глазури с введением рутила (до 15%) или окиси цинка, или магнезии. Особенно хорошие результаты дает глазурь, бедная содержанием глинозема.

Для получения кристаллических глазурей рекомендуется, например, фритта, состоящая из смеси (в %):

Рутил (или титановая кислота) . .	11,5
Поташ	18,5
Окись цинка	22,0
Кварцевый песок	48,0
Температура фриттования	1250 — 1300°

Политой обжиг следует производить в окислительном пламени, особенно в случае присутствия TiO_2, для предупреждения возможного восстановления TiO_2 в Ti_2O_3 или в другие низшие окислы титана, которые сообщают нежелательную синевато-серую окраску (см. гл. V).

Магнезиальная глазурь менее чувствительна к действию газовой среды.

Кристаллическая глазурь обжигается при температуре 1230°. Остывание ее производится возможно медленно для создания благоприятных условий роста кристаллов.

Природа кристаллов зависит от состава глазурей: богатые двуокисью титана глазури создают при охлаждении кристаллы рутила, а в богатых окисью цинка глазурях образуются кристаллы виллемита $2ZnO \cdot SiO_2$. Магнезия совместно с TiO_2 образует кристаллы шпинелевого типа $2MgO \cdot TiO_2$.

Следует отметить, что если приведенная выше фритта содержит TiO_2 в виде рутила, то она образует желтые кристаллы, а при замене рутила титановой кислотой кристаллы получаются бесцветными. Такое действие различных модификаций TiO_2 объясняется, очевидно, следующим: в первом случае желтая окраска вызывается рутилом, во втором случае активная титановая кислота реагирует с ZnO с образованием бесцветных кристаллов титаната цинка.

Получение глазури с равномерно распределенной сеткой кристаллов представляет довольно сложную задачу. Для каждой глазури необходимо регулировать температуру обжига в узких пределах, чтобы не допускать местного образования крупных кристаллов. Поэтому кристаллические глазури должны иметь ограниченное содержание CaO, так как последняя способствует образованию кристаллов в виде отдельных очагов (гнезд).

Кристаллические глазури применяются не только для фарфора, но и для каменного товара.

Цветные глазури. Для фарфора эти глазури получаются путем введения в бесцветную глазурь соответствующих красителей в зависимости от цвета, который желательно сообщить глазури.

Например, очень красивая красная глазурь получается с помощью окиси меди в восстановительной среде. В качестве восстановителей служит окись железа или окись олова. Химизм процесса освещен в главе III. Эта глазурь особенно типична для китайского фарфора [17].

Примерный состав такой красной глазури (в %):

$$SiO_2 - 71{,}10;\ Al_2O_3 - 3{,}20;\ CaO - 9{,}20;\ MgO - 1{,}75;$$
$$PbO - 4{,}20;\ K_2O - 8{,}10;\ CuO - 0{,}5 \div 1{,}0;\ Fe_2O_3 - 0 \div 1{,}40;$$
$$SnO_2 - 0{,}0 \div 2{,}0.$$

Количество красителей, вводимых в цветные глазури, определяется интенсивностью желательной окраски и кроющей способностью красителя (см. гл. III).

Потечные глазури. Техника их получения состоит в том, что изделие, политое бесцветной глазурью, частично покрывают более

легкоплавкой глазурью другого цвета, которая при дополнительном обжиге растекается. Для этой цели пригодны глазури с уменьшенным содержанием глинозема и кремнезема или же нормальные глазури с примесью борсодержащего флюса.

Глазури *кракле*. Как указывалось ранее, различают два вида глазури кракле: накладные и цековые. Первые получаются путем наложения друг на друга двух различно окрашенных глазурей при двух последовательных обжигах. Верхняя глазурь после второго обжига, вследствие сильной усадки, трескается, и нижняя глазурь видна из-под нее в местах трещин.

Получение кракле цекового типа основано на применении глазури, весьма склонной к цеку. Для этого используют глазурь, богатую щелочами за счет уменьшения содержания SiO_2 и CaO. Трещины после охлаждения окрашиваются втиранием в глазурь сахарного раствора, который в процессе муфельного обжига доводится до обугливания и закрашивает трещины в черный цвет.

Можно закрашивать трещины пропиткой тушью или другими цветными красителями, как например, растворами азотнокислого кобальта, медного купороса, сернокислого марганца для окраски соответственно в сине-голубой, зеленый и бурый цвета.

2. ГЛАЗУРИ ДЛЯ САНИТАРНО-СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ (ОДНОКРАТНОГО ОБЖИГА)

Глазури для изделий с полуспекшимся (полуфарфоровым) черепком

Для санитарных изделий с полуспекшимся (полуфарфоровым черепком) З. А. Носова [35] рекомендует глазурь Лобненского завода следующего состава[1]:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}333\ K_2O + Na_2O \\ 0{,}279\ CaO \\ 0{,}269\ MgO \\ 0{,}119\ ZnO \end{matrix}\right\}\ 0{,}542\ Al_2O_3\ \}\ 3{,}94\ SiO_2$$

Состав шихты (в %)

Пегматит	53,3
Песок	10,7
Глина часовярская	4,0
Каолин	3,0
Череп	14,0
Доломит	15,0
Окись цинка	4,0

[1] В настоящее время на Лобненском заводе в состав этой глазури вводится 4—5% SnO_2, при этом достигается хорошая заглушенность глазури. Кроме того, в эту глазурь вводится также 3,5% щелочно-свинцовой фритты, чтобы устранить склонность глазури к свертыванию (сборке), которая вызывается, вероятно, малой растворимостью некоторых компонентов в общем силикатном расплаве.

Коэффициенты расширения этой глазури и черепка соответственно равны $5,3 \cdot 10^{-6}$ и $4,8 \cdot 10^{-6}$.

Политой обжиг производится при температуре 1250—1280°.

Для покрытия санитарных фаянсовых приборов З. А. Носова рекомендует глазурь следующего состава:

$$\left.\begin{array}{l} 0,190\,K_2O + Na_2O \\ 0,530\,CaO \\ 0,060\,MgO \\ 0,220\,ZnO \end{array}\right\} 0,430\,Al_2O_3 \left.\vphantom{\begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}}\right\} 2,77\,SiO_2$$

Состав шихты (в %)

Глина часовярская	5,0
Доломит	4,5
Мел	15,9
Окись цинка	6,2
Песок	24,0
Пегматит	44,2

На заводах строительного фаянса в указанную глазурь вводится углекислый барий в количестве 6—10%.

Политой обжиг этой глазури при температуре 1220—1280°. Коэффициент ее термического расширения—$6,61 \cdot 10^{-6}$, а соответствующего фаянсового черепка — $8,6 \cdot 10^{-6}$.

Применение первой глазури (полуфарфоровой) для фаянса, как указывает З. А. Носова, приводит к отслаиванию и, наоборот, вторая глазурь (фаянсовая) вызывает цек на полуфарфоровом черепке из-за несоответствия коэффициентов расширения глазурей и керамических черепков.

З. А. Носова и М. Е. Яковлева [36] предложили для покрытия санитарно-технических изделий глухую легкоплавкую глазурь следующего молекулярного состава:

$$\left.\begin{array}{l} 0,30\,K_2O + Na_2O \\ 0,35\,CaO \\ 0,11\,MgO \\ 0,24\,ZnO \end{array}\right\} 0,44\,Al_2O_3 \left\{\begin{array}{l} 3,52\,SiO_2 \\ 0,33\,ZrO_2 \\ 0,37\,F_2 \end{array}\right.$$

Шихта для фритты этой глазури имеет состав (в %):

Пегматит карельский	46,8
Песок кварцевый	10,6
Циркон. концентрат	16,1
Доломит	6,2
Мел	6,2
Окись цинка	5,4
Каолин	5,5
Кремнефторид натрия	3,2

Фритта плавится при температуре 1250—1300°.
Глазурь составляется из 93,7% фритты и 6,3% каолина.
Политой обжиг при температуре 1200—1230°.

Глазурь проверялась в производственных условиях на Лобненском заводе. Результаты, по данным авторов, получены вполне удовлетворительные.

Теми же авторами предложена стронциевая глазурь с применением в качестве глушителя двуокиси титана. Состав рекомендуемой ими глухой стронциево-титановой глазури следующий (в %):

SiO_2—62,9; TiO_2—5,6; Al_2O_3—9,85; MgO—1,30;
CaO—4,1; SrO—5,5; $Na_2O + K_2O$—10,45; F_2—0,3.

Глазури для изделий с пористым черепком (фаянсовых облицовочных плиток).

Типичная бессвинцовая глазурь для фаянсовых облицовочных плиток состоит из 89% фритты и 11% каолина [17б].

Состав шихты для глазурной фритты (в %)

Полевой шпат	30
Каолин	12
Мел	9
Песок кварцевый	25
Бура	12
Борная кислота	12

Иногда применяются также бариево-борные, борно-свинцовые и другие виды фаянсовых глазурей.

Фриттование указанной бессвинцовой глазури производится при температуре 1250—1300°. Политой обжиг—1200°.

Опыт работы керамико-плиточного завода им. Булганина по применению борно-стронциевой глазури, которую предложили Ю. Г. Штейнберг и Л. В. Романчук, показал, что эта глазурь обладает некоторыми существенными недостатками: во время обжига при температуре 1200° обнаруживаются «стек-губка» и заметная кристаллизация.

Состав шихты для фритты этой глазури следующий[1]:

кварц — 22; пегматит — 31,2; целестиновый концентрат — 8,6; бура — 15,4; боратовая руда — 9,5; мел — 5,8 и сода кальцинированная — 8,5.

Температура фриттования—1300°. Расчетный состав глазури (в %): SiO_2—57,6; Al_2O_3—7,7; B_2O_3—11,3; CaO—5,5; MgO—0,70; SrO—5,2; Na_2O—10,8; K_2O—1,2.

Состав глазури (в молях) следующий:

SiO_2—0,96; Al_2O_3—0,075; B_2O_3—0,157; CaO—0,088; MgO—0,0175; SrO—0,050; Na_2O—0,174; K_2O—0,013.

Таким образом, молекулярная формула глазури в общем виде может быть представлена: $1RO \cdot 0,21\,Al_2O_3 \cdot 2,7\,SiO_2 \cdot 0,44\,B_2O_3$, отсюда $\frac{SiO_2}{RO} = 2,7$. Низкая степень кислотности, как отмечалось

[1] По даняым, сообщенным И. Н. Самохнной.

выше (см. гл. VI), указывает на чрезмерную легкоплавкость глазури и на ее склонность к кристаллизации, чему также благоприятствует применение жидкого топлива—мазута, обладающего повышенной влажностью. Роль водяных паров была освещена ранее.

Подобная глазурь по нашим наблюдениям требует политого обжига при температуре порядка 1000°, но отнюдь не 1200°.

Для устранения указанных дефектов, очевидно, следует уменьшить содержание окислов щелочных и щелочно-земельных металлов. Это ослабит кристаллизационную способность глазури и одновременно повысит ее вязкость (увеличит тугоплавкость) и этим самым уменьшит или устранит явление «стека-губки».

Следует, однако, иметь в виду, что эти изменения в составе глазури можно производить в пределах, сохраняющих плавкость на необходимом уровне.

3. ГЛАЗУРИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ И КИСЛОТОУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КАМЕННОГО ТОВАРА

Глазури для канализационных труб

Как уже отмечалось, весьма типичной глазурью для канализационных труб является соляная глазурь.

Получение соляной глазури основано на том, что в присутствии водяных паров при температуре 1180—1290° происходит расщепление поваренной соли и в результате взаимодействия продуктов расщепления с SiO_2 и Al_2O_3 керамического черепка образуется натриевый алюмосиликат.

Схематически эту реакцию можно представить следующим уравнением: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + nSiO_2 + 2NaCl + H_2O = Na_2O \cdot Al_2O_3(n + 2)SiO_2 + 2HCl$.

Непременным условием для получения соляной глазури является спекшееся состояние черепка. При пористом черепке пары соли проникают внутрь его без образования поверхностного глазурного покрытия.

Существенно важно также и молекулярное соотношение глинозема и кремнезема в черепке, которое должно лежать в пределах от 1 : 4,6 до 1 : 12,5.

Для осуществления реакций, связанных с образованием соляной глазури, расходуются значительные количества тепла, поэтому температура печи при введении соли падает. Для поддержания необходимой температуры пользуются введением легко воспламеняющихся веществ: нефти, смолы и т. п. Для увеличения количества водяных паров в печи в топки подбрасывают смоченные щепки, древесную кору или хворост. Если температура печи понижается слишком сильно, то соль из насыщенной соляными парами газовой среды осаждается на обжигаемых изделиях

и приплавляется к их поверхности, не разложившись. Во влажной атмосфере такие изделия становятся тусклыми и обнаруживают белые выцветы (NaCl).

Соляная глазурь принимает окраску черепка, цвет которого зависит от содержания окислов железа и газовой среды. При малом, например, содержании окислов железа черепок (и глазурь) в окислительном пламени приобретает желтоватую окраску, а в восстановительном—серую окраску.

Расход соли на 1 $м^3$ печи колеблется от 0,5 до 3 *кг*.

Типичным примером земляной глазури для канализационных труб и изделий для химической аппаратуры может служить глазурь, применяемая Щекинским заводом кислотоупорной керамики. Состав шихты этой глазури следующий (в %):

Глина местная легкоплавкая, кирпичная	62
Пегматит токаревский	18
Мел	11
Углекислый барий	9

Указанному составу шихты отвечает следующий химический состав глазури (в %): SiO_2—64,0; Al_2O_3—12,5; $FeO + Fe_2O_3$—4,3; CaO—7,8; MgO—1,3; BaO—7,3; $Na_2O + K_2O$—2,8. Общая сумма окислов группы R_2O и RO составляет 23,5%.

Таким образом, весь состав глазури очень близок к составу эвтектики в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$, где значительная часть CaO замещена прочими окислами двувалентных металлов.

Обжиг труб, покрытых указанной глазурью, ведется при температуре 1180—1230°.

То обстоятельство, что температура политого обжига выше температуры эвтектики даже в строго тройной системе, подтверждает, что глиноземистая глазурь, обладая большой вязкостью, растекается при температуре, значительно превосходящей верхний предел ее плавкости.

Глазури для кислотоупорных изделий

К глазурям для кислотоупорных изделий предъявляются особенно жесткие требования в отношении их устойчивости к воздействию различных агрессивных агентов (газов и паров кислот и щелочей). Они должны также отличаться высокой механической прочностью.

Для этих изделий применяются преимущественно земляные глазури, состоящие в основном из легкоплавкой глины с флюсующими добавками, например известью, магнезитом, доломитом, железной рудой, стекольным боем, шлаками и пр., а также соляные глазури, реже полевошпатовые с температурой политого обжига 1140 — 1160°.

8 Зак. 611

В качестве примера можно указать на полевошпатовую глазурь, отвечающую формуле:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O+Na_2O\\0{,}7\,CaO\end{matrix}\right\}\;\left.\begin{matrix}0{,}3\,Al_2O_3\\0{,}2\,Fe_2O_3\end{matrix}\right\}\;4\,SiO_2$$

Этой глазури соответствует следующий сырьевой состав смеси (в %):

Полевой шпат	38
Мел	17
Песок	26
Окислы железа	7
Глина кирпичная	12

Примерный химический состав наиболее распространенных типичных глазурных глин нами приведен выше в гл. V.

Как например использования глиняной глазури можно указать на опыт И. Я. Юрчака и М. Е. Шейниной [52], применивших кембрийскую синюю глину с примесью флюсующих добавок в качестве глазури для полукаменного товара (температура политого обжига 1230 — 1250°).

Глазури для хозяйственного каменного товара

Для этих изделий применяются, главным образом, полевошпатовые глазури, реже с примесью окислов свинца.

Полевошпатовые глазури обычно составляются в расчете на обжиг при температуре 1160—1250°. Примерный состав такой глазури [21]:

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,K_2O\\0{,}5\,CaO\\0{,}1\,MgO\\0{,}1\,BaO\end{matrix}\right\}\;0{,}4\,Al_2O_3\cdot 3{,}85\,SiO_2$$

Общая формула смешанных глазурей для каменного товара:

$$\left.\begin{matrix}0{,}1-0{,}25\,K_2O\\0{,}1-0{,}40\,CaO\,(BaO)\\0{,}0-0{,}1\;ZnO\\0{,}0-0{,}1\;MgO\\0{,}4-0{,}6\;PbO\end{matrix}\right\}\;(0{,}2-0{,}25)\,Al_2O_3\cdot(1{,}8-2{,}5)\,SiO_2$$

Политой обжиг при температуре 1160—1200°.

Цветные глазури изготовляются с присадкой красящих окислов. Примерный состав цветных глазурей для посуды из каменного товара приведен в табл. 14.

Для каменного товара применяют иногда, как и для фарфора, инкрустированную глазурь.

Очень красиво выглядят потечные, кристаллические и матовые глазури.

Особые эффекты получаются, если матовые глазури после нанесения их на черепок сверху обрызгивать цветной или бесцветной легкоплавкой глазурью.

Таблица 14

Состав шихты цветных глазурей для посуды из каменного товара

Наименование цветной глазури	Содержание, %									
	мел	полевой шпат	кварцевый песок	каолин	красная окись железа	окись хрома	окись меди	окись кобальта	пиролюзит	окись никеля
Желто-коричневая . . .	13,0	43,0	28,0	11,0	5,0	—	—	—	—	—
Зеленая	17,3	42,0	28,0	11,0	—	1,8	—	—	—	—
Зелено-голубая . . .	14,4	42,1	27,2	15,0	—	—	1,3	—	—	—
Синяя	15,0	42,0	27,5	15,0	—	—	—	0,5	—	—
Коричнево-фиолетовая .	13,0	45,0	28,0	11,0	—	—	—	—	3,0	—
Коричнево-красная .	15,3	42,0	27,5	13,5	—	—	—	—	—	2,0

Матовые глазури для каменного товара имеют следующий состав: 0,27—0,30K_2O; 0,7CaO; 0,54—0,96 Al_2O_3; 2,6—3,4SiO_2. Обжиг производится при температуре 1160—1250°.

Авантюриновые глазури с выделением кристаллов окиси железа получаются на основе фриттованной при 1200—1250° бариевой глазури следующего состава:

$$\left.\begin{matrix} 0,25\,K_2O \\ 0,25\,Na_2O \\ 0,25\,CaO \\ 0,25\,BaO \end{matrix}\right\} \quad 0,1\,Al_2O_3 \quad \left\} \begin{matrix} 2,4\,SiO_2 \\ 0,6\,B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Эта глазурь смешивается с 30% гидрата окиси железа. При обжиге 1160° она кажется прозрачной светлокоричневой, пронизанной многочисленными кристаллами с золотистым блеском. При более высоких температурах—1230—1280°—глазурь принимает темнокоричневый оттенок и становится непрозрачной. Если сплавленную в муфеле при температуре 1230° глазурь покрыть тонким слоем свинцовой глазури с 2,5—5% окиси меди, то при нагревании до 800° выделяются мельчайшие кристаллы окиси железа, которые в случае пережога снова разрушаются.

Очень эффектная люстровая глазурь получается при присадке 2% углекислого серебра к фритте следующего состава:

$$\left.\begin{matrix} 0,5\,Na_2O \\ 0,3\,CaO \\ 0,2\,MgO \end{matrix}\right\} \quad 0,2\,Al_2O_3 \quad \left\} \begin{matrix} 2,5\,SiO_2 \\ 0,2\,B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Температура фриттования 1250 — 1300°.

Эта глазурь обжигается в окислительном пламени. В процессе остывания на блестящей поверхности глазури, соприкасающейся с восстановительными агентами газовой атмосферы, появляется сверкающий всевозможными цветами люстр. Можно достигнуть такого же эффекта, если подвергнуть изделия, покрытые серебряной глазурью, повторной термической обработке до 800° в слабо восстановительном пламени.

При соляно-глазурном обжиге для каменного товара в качестве украшений применяются смальты. Они состоят из легкоплавких глазурей (температура плавления 1160—1200°)—флюсов с примесью 5—8% окиси кобальта для синего цвета или 8—10% пиролюзита (к глазурям, не содержащим извести) для фиолетового цвета или же 8—10% смеси окислов железа, хрома, марганца и кобальта для черного цвета. Глазурь фриттуется отдельно и вместе с красителями подвергается тонкому помолу.

Глазури для полукаменного товара

Для *полукаменного* товара состава (в %): SiO_2—65,5, TiO_2—1,6; Al_2O_3—24,1; Fe_2O_3—4,5; CaO—1,8; MgO—1,10; K_2O+ +Na_2O—1,25 И. Я. Юрчак и М. Е. Шейнина [52] рекомендуют следующие глазури, расплавляющиеся при температуре 1230—1250°.

Бесцветная глазурь

Состав шихты (в %)		Молекулярный состав глазури		
Полевой шпат	57,5	0,310 MgO	0,52 Al_2O_3	3,5 SiO_2
Кварц	19,2	0,340 CaO		
Опока известковая	15,9	0,290 K_2O		
Каолин просяновский	7,4	0,060 Na_2O		

Коричневая глазурь

Состав шихты (в %)		Молекулярный состав глазури		
Глина кембрийская сырая	50,0	0,429 CaO	0,52 Al_2O_3	3,16 SiO_2
„ „ обожженная	30	0,371 MgO	0,15 Fe_2O_3	0,05 TiO_2
Опока	10	0,147 K_2O		
Мел	5	0,053 Na_2O		
Пиролюзит	5			

4. ФАЯНСОВЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ДВУКРАТНОГО ОБЖИГА (ЛЕГКОПЛАВКИЕ)

Глазури для декоративных изделий

Фаянсовые глазури для изделий с двукратным обжигом относятся к типу легкоплавких глазурей.

Они делятся на:

1) глазури для очень низкого обжига, предназначенные для яркого цветного декорирования (они дают чистую красочную палитру при температуре 920—1080°);

2) глазури для хозяйственной посуды, цветной подглазурной живописи (температура политого обжига при 1100—1200°).

Первый тип легкоплавких глазурей в основном предназначается для художественных изделий. Состав их часто отличается большим содержанием свинца, что позволяет вести обжиг при таких низких температурах, при которых даже подглазурные краски дают яркие тона. Бессвинцовые глазури значительно менее прочны на фаянсовом черепке, и , кроме того, подглазурная живопись под ними обнаруживает склонность растекаться в контурах.

Глазури, предназначаемые для нанесения на подглазурные краски[1], не должны их растворять. Поэтому химический состав глазурей в значительной мере определяется природой подглазурных красок. Так, например, установлено, что глазури, богатые

[1] Глазури для декорированного обжига имеют в производстве фаянса широкое применение. Сравнительно низкая температура обжига фаянса и наличие окислительной среды способствуют получению разнообразных и ярких тонов красок. Палитра цветов подглазурных красок для изделий с плотным черепком значительно беднее, что обусловливается высокой температурой обжига и наличием восстановительной газовой среды.

щелочами и бором, оказывают особенно вредное влияние на пинковые, железисто-марганцевые, хромово-желтые, а также на красные, коричневые и светлоголубые краски. Ослабляя тон указанных красок, они, наоборот, благоприятно действуют на кобальтовые и медные, синие и голубые красители, придавая им особую яркость. Содержание в глазури таких окислов, как CaO, BaO, MgO, ZnO и Al_2O_3 также существенно отражается на тоне краски. Избыток CaO способствует получению яркокрасных оттенков пинковых красок. Глазури, содержащие в избытке PbO, в особенности при недостаточном количестве SiO_2, растворяют в хромовых красках Cr_2O_3 с образованием хромовокислого свинца, окрашивающего глазурь в желтый цвет. На остальные краски PbO действует благоприятно, сообщая им яркость, сочность и повышенный блеск.

В последнее время получены бессвинцовые борные глазури, которые обжигаются при достаточно низких температурах, имеют довольно хороший разлив и блестящую стекловидную поверхность.

В качестве образцов легкоплавких фаянсовых глазурей для художественно-промышленных (декоративных) изделий можно указать на следующие глазури (политой обжиг при температуре 900—1000°).

Бесщелочная борно-свинцовая глазурь

$$\left.\begin{matrix}0{,}3\,CaO\\0{,}7\,PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}1\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}7\,SiO_2\\0{,}3\,B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Ей соответствует следующий примерный состав фритты (в весовых частях):

Мрамор (мел)	30
Свинцовый сурик	156
Кварцевый песок	150
Борная кислота	37
Каолин	26 (добавляется при помоле)

Температура фриттования 1100—1200°.

Щелочная борно-свинцовая глазурь

$$\left.\begin{matrix}0{,}25\,Na_2O\\0{,}35\,CaO\\0{,}40\,PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}2\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}5\,SiO_2\\0{,}5\,B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Ей соответствует следующий примерный состав фриттовой шихты (в весовых частях):

Бура кальцинированная . .	30,5
Мрамор (мел)	35,0
Свинцовый сурик	89,0
Каолин	26,0
Кварцевый песок	126
Каолин	26 (добавляется при помоле)

Малосвинцовая щелочно-борная глазурь

$$\left.\begin{matrix}0{,}12\,K_2O\\0{,}20\,Na_2O\\0{,}39\,CaO\\0{,}29\,PbO\end{matrix}\right\}\ 0{,}25\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}56\,SiO_2\\0{,}76\,B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Бессвинцовая бариево-борная глазурь

$$\left.\begin{matrix}0{,}25\,K_2O\\0{,}25\,Na_2O\\0{,}50\,BaO\end{matrix}\right\}\ 0{,}2\,Al_2O_3\ \left\{\begin{matrix}2{,}4\,SiO_2\\0{,}6\,B_2O_3\end{matrix}\right.$$

Соответствующая ей фриттовая шихта состоит (в весовых частях) из:

Поташа	21
Полевого шпата	56
Буры кальцинированной	50,5
Витерита	99,0
Кварцевого песка . . .	103,0
Борной кислоты	12,5
Каолина	26,0 (добавляется при помоле)

Глазури для хозяйственного фаянса

В качестве примеров глазурей, применяемых для хозяйственного фаянса, можно привести следующие составы фриттовых шихт (табл. 15). Температура фриттования 1200—1250°.

Таблица 15

Примерный состав шихт глазурей для хозяйственного фаянса

Глазури	Содержание в весовых частях							
	полевой шпат	сода кальцинированная	бура	кварцевый песок	магнезит	мрамор (мел)	окись цинка	каолин
Глазурь I	167	32	40	14,5	—	20	—	21
Глазурь II	139	—	50,5	84	4,2	40	4,1	39

Температура политого обжига первой глазури 1040°, второй—1140—1160°.

Молекулярный состав указанных глазурей приведен в таблице 16.

Таблица 16

Состав глазурей для хозяйственного фаянса

Глазури	Содержание, *мол*							
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	ZnO
Глазурь I	2,2	0,4	0,33	0,30	0,50	0,50	—	—
Глазурь II	3,2	0,5	0,40	0,25	0,25	0,25	0,05	0,05

В. В. Сагалатов [40] на основании своих исследований по подбору бессвинцовых глазурей для твердого фаянса считает, что наилучшие результаты дают составы, отвечающие общей следующей молекулярной формуле (температура политого обжига при 1050 — 1200°) : 2,5 — 4,0SiO_2; 0,20 — 0,50Al_2O_3; 0,20 — 1,00B_2O_3; 0,20—0,50CaO; 0,3—0,5Na_2O+K_2O.

Особенно им рекомендуются следующие составы:

1) 3,3SiO_2 0,74 B_2O_3·0,43 Al_2O_3·0,29 K_2O·0,37 Na_2O·0,33 CaO;
2) 3,77SiO_2·1,0 B_2O_3·0,65 Al_2O_3·0,10 K_2O·0,50Na_2O·0,45, CaO· ·0,05 BaO;
3) 3,20 SiO_2·0,50 B_2O_3·0,40 Al_2O_3·0,25 K_2O·0,25Na_2O·0,30 CaO.

Стронциевые глазури для хозяйственного фаянса. Указания в литературе на попытки применения в глазурях окиси стронция имеются давно [17,38], но распространения стронциевые глазури не получили.

Только в последние годы возрос интерес к этим глазурям для хозяйственного фаянса, главным образом, потому, что окись стронция может, подобно окиси бария, с успехом заменять окислы свинца. В то же время окись стронция имеет то существенное преимущество перед окисью бария, что она безвредна, а это очень важно для хозяйственного фаянса, в силу санитарно-гигиенических соображений.

Однако в литературе описываются свойства этих глазурей без приведения конкретных составов.

Ю. Г. Штейнберг и Л. В. Романчук [49] указывают, что удалось успешно внедрить стронциевую глазурь в производство фаянсового завода им. Калинина путем эквимолекулярного замещения в применявшейся заводом глазури окислов свинца окисью стронция в виде целестина $SrSO_4$ (целестинового концентрата). Из приведенных в работе авторов исходных сырьевых материалов можно заключить, что предложенная ими глазурь, кроме окиси стронция, содержит также B_2O_3 и представляет собой сложную стронциево-кальциево-полевошпатовую боратную глазурь. Получается она фриттованием следующих исходных ма-

териалов (состав шихты не приводится): целестинового концентрата (53,6% SrO), боратовой руды (43,7% B_2O_3), пегматита (8,5% Na_2O+K_2O), песка, мела и каолина. Температура фриттования 1200—1250°. Фритта подвергается мокрому помолу с добавлением 10% каолина. Температура политого обжига 1120—1200°.

Эта глазурь, как указывают авторы, обладает широким температурным интервалом обжига, не отличающимся от свинцовых глазурей, равно она удовлетворяет всем другим требованиям к глазурям, как по внешнему виду, так и в отношении специальных свойств, например, нерастворимости в них подглазурных красок, термической стойкости и кислотоустойчивости.

Цветные фаянсовые глазури

Для достижения равномерного распределения красящих окислов в глазурном сплаве цветные глазури рекомендуется сплавлять отдельно, а затем смешивать их с бесцветными фриттами.

Красящими окислами должна заменяться половина окислов одно- и двувалентных металлов бесцветных глазурей. Так, например, если исходная бесцветная глазурь имеет состав:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ CaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix}\right\} \quad 0{,}1\ Al_2O_3 \quad \left\} \begin{matrix} 2{,}7\ SiO_2 \\ 0{,}3\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

то состав цветной (красящей) фритты выразится:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}15\ CaO \\ 0{,}35\ PbO \\ 0{,}50\ MO \end{matrix}\right\} \quad 0{,}1\ Al_2O_3 \quad \left\} \begin{matrix} 2{,}7\ SiO_2 \\ 0{,}3\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Соответствующая ей шихта смешивается с красящими окислами МО, весовое количество которых определяется произведением — 0,5 *мол* на молекулярный вес окисла.

Сплавленные цветные глазури тонко размалываются, промываются тщательно водой и смешиваются с бесцветной глазурью в соотношении от 1 : 1 до 1 : 5.

Следует отметить, что введение в легкоплавкую глазурь окиси меди не должно превышать 1,0%, в противном случае глазурь склонна к вскипанию (вспучиванию). В тугоплавкую глазурь может вводиться и более 1,0% CuO без опасения вызвать вспучивание.

Как уже отмечалось выше, красители рекомендуется сплавлять — фриттовать совместно с прочими компонентами шихты, чтобы обеспечить более равномерное распределение красителя, тем не менее можно достигнуть равномерной окраски и в случае добавки красителей при помоле. При этом следует обратить особое внимание на тщательность перемешивания, которая должна контролироваться микроскопом или лупой.

Необходимо учесть, что ряд красителей, как окислы меди и марганца и их соли, надлежит предварительно прокаливать во избежание вспучивания, которое они вызывают в натуральном виде, вследствие протекающих при этом процессов разложения с выделением газов.

Количество красителей, необходимое и достаточное, чтобы обеспечить более или менее яркую окраску, зависит от кроющей способности того или иного красителя (см. гл. III). Практически оно составляет для окиси кобальта 0,3—0,6% (различные оттенки синего цвета), окиси меди обычно не более 1,0% (голубой цвет или зеленый, в зависимости от состава глазури), окиси хрома 1,0—1,5% (менее и более интенсивная зеленая окраска), окиси марганца 1,0—1,5% (от розового до фиолетового, а также коричневого—в присутствии окислов железа), окислы никеля 1,0—1,5 (окраска от фиолетового до красно-коричневого цвета).

Указанные количества красителей являются сугубо ориентировочными и могут иметь еще более сильные колебания, в зависимости от заданной густоты окраски и от химического состава глазури.

Глазури для мягкого известкового фаянса (гончарных изделий)

Эти глазури большей частью содержат свинец.

Примерный состав фриттованной свинцово-борной глазури следующий [21]:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}3\ CaO \\ 0{,}7\ PbO \end{matrix}\right\} \quad 1{,}7\ SiO_2 \cdot 0{,}3\ B_2O_3$$

Глазурь плавится при температуре 900—1000°.

Для получения глухой глазури добавляется 5—6% окиси олова или 15—20% циркона.

Однако ввиду ядовитости свинца рекомендуется применять бессвинцовую глазурь, особенно для покрытия внутренней поверхности гончарной посуды. Состав рекомендуемой фриттовой бессвинцовой глазури следующий:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}4\ K_2O + Na_2O \\ 0{,}6\ CaO \end{matrix}\right\} \quad 0{,}5\ Al_2O_3 \quad \left\}\begin{matrix} 3{,}4\ SiO_2 \\ 0{,}6\ B_2O_3 \end{matrix}\right.$$

Этому составу глазури соответствует примерно следующий состав шихты (в %):

Полевой шпат	52
Мел	14
Каолин	6
Песок кварцевый	11
Борная кислота	17

Для глушения можно применять те же глушители, что и для свинцовой глазури. Температура политого обжига 900—1000°.

5. ГЛАЗУРИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Для улучшения архитектурного оформления здания (фасада) и для большей водонепроницаемости некоторые строительные материалы, как кирпич, строительная терракота и кровельная черепица покрываются глазурью. Состав глазури в каждом отдельном случае определяется химическим составом и строением керамического черепка.

Так, например, для изделий из тугоплавких глин применяются тугоплавкие полевошпатовые (фаянсовые) глазури. Для более легкоплавких керамических материалов, содержащих известь, применяют легкоплавкие бессвинцовые, свинцовые или свинцово-борные глазури. Так как глазури эти должны быть дешевыми и чаще всего иметь темную окраску, то целесообразно использовать в качестве основы глазури соответствующую глину с присадкой различных плавней и красящих веществ для сообщения глазури желательной степени плавкости и нужного тона окраски.

Для кровельных черепиц из тугоплавких, не содержащих извести глин, применяют земляные бессвинцовые глазури, плавящиеся при температуре 1160 — 1250°.

Наиболее тугоплавкие, матово-черные черепичные глазури имеют состав $FeO \cdot 2SiO_2$ и изготовляются из смеси болотной железной руды или железистых земляных красок (охры, сурика, мумии) с песком. В окислительном пламени эти глазури окрашиваются в красновато-коричневый цвет, а в восстановительном пламени — в шиферно-серый цвет.

Для мягкого известкового фаянса (облицовочных плиток и печных изразцов) нами разработана легкоплавкая фриттовая глазурь на основе распространенных минералов и минеральных пород — полевого шпата или пегматита, индерита, барита, апатита[1] [10].

Молекулярный состав этой глазури следующий:

$$\left.\begin{matrix} 0{,}31\ CaO \\ 0{,}11\ MgO \\ 0{,}12\ BaO \\ 0{,}28\ Na_2O \\ 0{,}18\ K_2O \end{matrix}\right\} \quad 0{,}21\ Al_2O_3 \quad \left\}\begin{matrix} 3{,}10\ SiO_2 \\ 0{,}12\ B_2O_3 \\ 0{,}06\ P_2O_5 \end{matrix}\right.$$

Для увеличения стойкости глазури к цеку рекомендуется часть окислов RO (CaO, MgO, BaO) заменить эквимолекулярным количеством ZnO.

Обжигается эта глазурь при температуре 900—960°.

В отношении стойкости к цеку и по кроющей способности она уступает свинцово-оловянной глазури. Однако небольшая присадка кальцины настолько улучшает качество этой глазури,

[1] Авторское свидетельство № 53247.

что она практически не отличается от свинцово-оловянной глазури.

Примерный состав такой малосвинцовой глазури (в %) следующий:

SiO_2 — 61; Al_2O_3 — 6,5; B_2O_3 — 1,8; P_2O_5 — 1,70; PbO—11,38; SnO_2—1,6; CaO — 3,8; MgO — 1,1; BaO — 3,70; Na_2O — 4,70; K_2O — 2,80.

Свинцово-оловянная фриттовая глазурь для облицовочных плиток и печных изразцов из мягкого известкового фаянса, применяемая с успехом в течение ряда лет на некоторых изразцовых заводах (БССР), имеет следующий состав:

SiO_2—46,4; $Al_2O_3+Fe_2O_3$—4,6; PbO—40,3; SnO_2—6,2; CaO+MgO—1,50; Na_2O—0,30; K_2O—0,70.

Температура политого обжига 900 — 960°.

Для облицовочных плиток может быть также рекомендована проверенная нами в лабораторных условиях легкоплавкая бессвинцовая глазурь, глушенная цирконом.

Молекулярный состав фритты такой глазури следующий:

$$\left.\begin{array}{ll} 0,2 & K_2O \\ 0,14 & Na_2O \\ 0,3 & CaO \\ 0,2 & MgO \\ 0,16 & ZnO \end{array}\right\} 0,20\ Al_2O_3 \left\{\begin{array}{l} 2,50\ SiO_2 \\ 0,30\ B_2O_3 \end{array}\right.$$

В мельницу при помоле шихты фритты добавляется 20% циркона, 10% фарфорового боя и 5% каолина. Температура фриттования 1250°, а температура политого обжига 950—1000°.

Следует отметить, что без дополнительного введения при помоле глиноземсодержащих материалов (фарфорового боя, каолина и пр.) для данной глазури не удается получить достаточно удовлетворительного глушения даже при повышенном содержании циркона.

Более полное глушение и при меньшем расходе циркона достигается применением смешанного циркониево-фосфатного глушения. Состав фритты (в молях) следующий:

$$\left.\begin{array}{ll} 0,29 & Na_2O \\ 0,11 & K_2O \\ 0,26 & CaO \\ 0,11 & MgO \\ 0,07 & BaO \\ 0,16 & ZnO \end{array}\right\} 0,25\ Al_2O_3 \left\{\begin{array}{l} 3,30\ SiO_2 \\ 0,20\ B_2O_3 \\ 0,05\ P_2O_5 \end{array}\right.$$

Температура фриттования 1250 — 1300°.

Глазурная смесь, состоящая из 80—85% фритты, 10—15% цирконового концентрата и 5% каолина подвергается помолу. Температура политого обжига 950 — 1000°.

В случаях применения совместного глушения цирконом и кремнефторидом (6%) заглушенность глазури заметно ослабляется.

Введение дополнительного количества окиси цинка (при помоле) способствует появлению «сборки», что вполне согласуется с указаниями, имеющимися в литературе. Так, например, Носова З. А. [35] показала, что высокое содержание ZnO (свыше 0,25 *мол* в молекулярной формуле глазури) способствует «сборке» глазури и образованию «наколов».

П. И. Галкин [20] рекомендует ряд составов легкоплавких глазурей, практически проверенных в производстве различных видов строительных материалов, например, для гончарных облицовочных плиток:

Прозрачная глазурь (малосвинцовая)

$$\left.\begin{array}{ll} 0,340 & K_2O \\ 0,126 & Na_2O \\ 0,075 & PbO \\ 0,459 & ZnO \end{array}\right\} 0,409\ Al_2O_3 \left\{\begin{array}{l} 3,163\ SiO_2 \\ 0,247\ B_2O_3 \end{array}\right.$$

Соответствующий ей примерный состав шихты (в %): полевой шпат 55,0, кварц (песок) 17,0, бура — 7,2, окись цинка 10,8, свинцовый сурик 5,0, каолин 5,0.

Температура фриттования около 1300°, а политого обжига — 1000—1050°.

Глухая глазурь (бессвинцовая)

$$\left.\begin{array}{ll} 0,10 & K_2O \\ 0,71 & Na_2O \\ 0,18 & CaO \\ 0,01 & MgO \end{array}\right\} 0,30\ Al_2O_3 \left\{\begin{array}{ll} 2,92 & SiO_2 \\ 1,06 & B_2O_3 \\ 0,12 & Sb_2O_3 \\ 0,18 & F_2 \end{array}\right.$$

Необходимо подчеркнуть, что приведенные составы глазурей следует рассматривать лишь как иллюстрации для ориентировки при подборе глазури для того или иного керамического черепка.

6. ЛЕГКОПЛАВКИЕ ГЛАЗУРИ

Выше мы указывали, что легкоплавкие глазури характеризуются температурой политого обжига ниже 1230°. Относительно более тугоплавкие из них применяются, главным образом, для глазуровки керамических изделий однократного обжига, например, для каменного товара (земляные глазури).

Наиболее легкоплавкие глазури, обычно фриттованные, применяются для изделий с пористым черепком двукратного обжига, типа мягкого фаянса, майолики и гончарного товара (900—1000°), для хозяйственного фаянса используются глазури, приближающиеся к верхнему пределу плавкости этого класса глазурей (до 1120 — 1230°).

Наиболее сложную задачу представляет получение очень легкоплавкой доброкачественной белой глазури, не содержащей свинца. Легкоплавкость в этом случае обычно достигается за счет повышенного содержания щелочей одновалентных металлов

(Na_2O и K_2O) и введения борсодержащих материалов. Однако высокая концентрация щелочей, как известно, увеличивает коэффициент термического расширения глазури и делает ее чувствительной к цеку тем более, что легкоплавкая глазурь обычно применяется для пористых черепков. Кроме того, повышенное содержание щелочей увеличивает кристаллизационную способность глазури, в результате чего она теряет свойственный ей стеклянный блеск и красивый внешний вид.

Для сохранения плавкости бессвинцовой глазури на уровне свинцовой следует обязательно прибегать к фриттованию, а также рекомендуется, в соответствии с основами теории растворов и сплавов, применять по возможности более многокомпонентные смеси из наиболее легкоплавких компонентов. Так, например, щелочи лучше вводить в виде различных одновалентных металлов (Na_2O, K_2O, Li_2O), окись кальция частично заменять MgO, BaO и ZnO, кремнезем замещать частично B_2O_3 и Sb_2O_3, P_2O_5 (для глухих глазурей) и пр.

Особенно рекомендуется вводить щелочи и щелочные земли в виде фторидов, так как, делая глазурь более легкоплавкой, они, что еще более важно, понижают коэффициент термического расширения глазури.

Многокомпонентность глазурной смеси не только обеспечивает легкоплавкость, но и затрудняет кристаллизацию глазури.

Примером такой многокомпонентной легкоплавкой белой глазури может служить предложенная автором бессвинцовая, глушенная цирконом глазурь (см. выше).

В качестве другого, весьма характерного примера, можно привести землиную глазурь, в основе которой лежит наиболее легкоплавкая эвтектика в системе SiO_2—Al_2O_3—CaO. Для сообщения этой глазури большей легкоплавкости рекомендуется значительную часть CaO замещать другими окислами одновалентных и двувалентных металлов K_2O, Na_2O, MgO, FeO и др. с тем, чтобы общее содержание всех металлических окислов группы R_2O и RO не превышало 23—24%. Указанные окислы рекомендуется вводить в виде полевых шпатов и их пород, нерастворимых в воде природных боратов, доломита, окислов железа, железной руды, шлаков и прочих материалов. Примерный состав подобной глазури для канализационных труб был приведен выше.

В случае, если желательно еще более понизить плавкость этого типа глазурей, рекомендуется, кроме того, часть Al_2O_3 заменить B_2O_3.

Наиболее легкоплавкие глазури отличаются большим или меньшим содержанием свинца, который очень ядовит. Поэтому переход от свинцовых глазурей на бессвинцовые является чрезвычайно актуальным и, хотя представляет собой сложную задачу, он тем не менее возможен. Для этого достаточно указать на то, что бессвинцовые легкоплавкие глазури были известны еще в глубокой древности. Таков, например, красный и черный товар у греков и «Terra sigillata» у римлян. Эти изделия были покрыты легкоплавкой бессвинцовой и даже безборной глазурью с температурой политого обжига 920°. Как показывают исследования, указанные глазури представляют собой богатую железом тонкостмученную глину.

Получение более тугоплавких бессвинцовых глазурей, применяемых для каменного и полукаменного товара и санитарно-технического фаянса, не представляет особых трудностей. Разумеется, здесь исключаются особые требования, которые предъявляются к глазурям, предназначенным для раскраски изделий.

Основные трудности перехода на бессвинцовую глазурь относятся, главным образом, к наиболее легкоплавким глазурям, с температурой политого обжига не выше 1000°.

Опыты В. В. Сагалатова [40] показали, что получать удовлетворительную глазурь с температурой обжига ниже 1050° без B_2O_3 совершенно невозможно. Глазурь получается тугоплавкой. С другой стороны, повышенное содержание B_2O_3 ухудшает согласование с фаянсовым черепком. Очень благоприятное действие оказывают SiO_2 и Al_2O_3, однако, в определенных пределах; в противном случае повышается тугоплавкость глазури. В. В. Сагалатов рекомендует для них следующие допустимые пределы: для SiO_2 не выше 4 *мол*, а для Al_2O_3 не более 0,6 *мол*.

Большие количества SiO_2 и Al_2O_3 заметно повышают тугоплавкость глазури. Введение Al_2O_3 в указанных пределах увеличивает эластичность глазури и улучшает ее согласованность с черепком.

Примерные составы бессвинцовых глазурей, рекомендуемых В. В. Сагалатовым, приведены выше.

Глава VIII

ПОРОКИ ГЛАЗУРЕЙ, ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЕ, МЕТОДЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И УСТРАНЕНИЯ

В результате отступлений от нормальной технологической схемы производства глазурей, нарушений установленного режима обжига, или вследствие неправильно подобранного состава глазури или применения недоброкачественных сырьевых материалов возникает ряд дефектов глазури, которые обнаруживаются после политого обжига.

К ним относятся: цек, отскакивание, свертывание (сборка), сухость, натеки (губка), мушка, пятна, матовость и прочие пороки.

Контроль производства должен быть организован таким образом, чтобы всякие нарушения нормальной технологической схемы, приводящие к разным порокам глазури, составляли редкое, исключительное явление в жизни производства.

Наряду с этим технолог должен уметь правильно устанавливать причины происхождения дефектов, которые могут иногда появляться при самой совершенной организации производства.

Правильно установить причины появления пороков — значит наполовину их устранить.

Поэтому следует по возможности подробно остановиться на различных причинах появления тех или иных дефектов и на методах их предупреждения и устранения.

Каждый раз, когда обнаруживается какой-либо дефект глазури, раньше чем принимать какие-либо практические мероприятия, следует самым внимательным образом обследовать весь технологический процесс на отдельных стадиях, изучить все причины, могущие вызвать обнаруженный дефект, — и только когда результаты накопленных наблюдений дают основание для определенных выводов, следует принимать соответствующие меры. Поспешные же выводы и связанные с ними неправильные решения могут лишь усугубить дефекты и затянуть их устранение.

1. ЦЕК

Из всех пороков глазури наиболее частым бывает цек.

Цек глазури — это сеть мелких трещин. Главными причинами, вызывающими это явление, как отмечалось выше, являются: несогласованность коэффициентов термического расширения глазури и черепка, недостаточные эластичность и механическая прочность на растяжение глазури. Увеличению термических напряжений в глазури способствует также малая температуропроводность, которая в свою очередь является функцией теплопроводности, теплоемкости и удельного веса глазури. Температуропроводность увеличивается с увеличением теплопроводности и с уменьшением двух последних факторов.

Эта зависимость приблизительно укладывается в формулу термического сопротивления (см. гл. II). Для ориентировочного определения стойкости глазури против цека можно теоретически вычислить отдельные параметры — элементы формулы, пользуясь коэффициентами аддитивности из табл. 3 и 4. Значение термического сопротивления дает в первом приближении представление о прочности глазури.

Так как наиболее важным фактором, обусловливающим стойкость глазури против цека, является коэффициент термического расширения, то для подбора глазури рекомендуется определять его экспериментально, параллельно с коэффициентом термического расширения керамического черепка (см. гл. VI и IX).

Однако кроме коэффициента термического расширения существенную роль играет и эластичность глазури, а также условия обжига. Различные условия обжига, главным образом, температура, продолжительность выдержки и характер газовой среды (окислительный или восстановительный) вызывают в фазовом составе и строении керамического черепка изменения, которые влияют на величину термического расширения. Так, например, более высокая температура обжига, особенно в восстановительной газовой среде и при длительной выдержке фаянсового черепка со значительным содержанием кварца, способствует переходу последнего в кристобалит, что приводит к увеличению термического расширения. Следовательно, разница в значениях величин коэффициентов термического расширения глазури и черепка уменьшается и, таким образом, устраняется причина появления цека, который имеет место при обычных условиях обжига.

Наиболее трудно достигается согласованность глазури с слабообожженным пористым черепком (фаянсом), подвергающимся двойному обжигу, так как при недостаточно высокой температуре бисквитного обжига не заканчиваются все процессы, связанные с полиморфными превращениями кварца и, кроме того, применяющиеся при этом обычно легкоплавкие глазури резко отличаются по своему химическому составу от черепка. Если же и политой обжиг производится при недостаточной температуре, то

6 Зак. 611

кварц в глазури полностью не расплавляется, что увеличивает разность в коэффициентах термического расширения обоих соприкасающихся слоев. Это усугубляется тем, что при относительно низкой температуре и недостаточной выдержке средний по химическому составу промежуточный контактный слой не успевает образоваться настолько, чтобы обеспечить прочную связь с черепком. В этом случае глазурь при охлаждении начинает покрываться сетью волосяных трещин, которая со временем делается все разветвленнее и гуще. Следовательно, цек, особенно на фаянсовой глазури, является часто результатом недожога.

Для устранения этой причины образования цека рекомендуется повысить температуру бисквитного обжига, что приводит к увеличению термического расширения черепка. Тому же способствует наличие небольших количеств извести. Последняя, вступая в химическое взаимодействие с SiO_2 и Al_2O_3 черепка, в значительной мере уменьшает вредные влияния, связанные с полиморфными превращениями кварца. Возможно, что вновь образующиеся при этом соединения обладают относительно бо́льшим коэффициентом термического расширения, что также может содействовать увеличению коэффициента термического расширения черепка. Этим, вероятно, объясняется то обстоятельство, что сильно мергелистый черепок типа майолики прочно соединяется с глазурью и не образует цека.

Выше мы отмечали,что существенную роль в сопряженности глазури с черепком играет химико-минералогический состав и строение керамического черепка. Большое значение при этом имеет состояние кремнезема. Как показывают петрографические исследования, кристаллическая модификация кремнезема представлена в керамическом черепке, главным образом, в виде кварца: либо хорошо сохранившегося в пористой керамике, либо оплавленного по краям в керамике со спекшимся черепком типа фарфора. Относительно высокий коэффициент термического расширения кварца (см. гл. V) должен, естественно, привести к повышению термического расширения керамического черепка в целом, в случае обогащения его кварцем. Эту особенность сильно кремнеземистого черепка иногда используют для устранения цека. При этом, однако, приходится считаться с полиморфными превращениями кварца, которые сопровождаются изменением объема и связанными с ним напряжениями. Последние приводят зачастую к растрескиванию черепка. Поэтому кварц рекомендуется вводить в керамические массы в возможно мелкодисперсном состоянии для равномерного распределения его в массе, что способствует более равномерному распределению напряжений. Кроме того тонкодисперсный кварц химически легче взаимодействует с металлическими окислами с образованием силикатов и тем самым теряет свою способность к полиморфизму, а следовательно, и к созданию напряжений.

С другой стороны, кварц, превращенный в глазури в стекло-

образное состояние, как известно, обладает наиболее низким (после B_2O_3) коэффициентом термического расширения (см. табл. 3). Поэтому глазурь, обогащенная SiO_2, отличается более низким значением термического расширения.

Таким образом, понижение коэффициента термического расширения глазури за счет стеклообразного кремнезема и увеличение термического расширения черепка за счет увеличения в нем содержания кварца могут служить средством для устранения цека.

Однако изменение состава керамической массы за счет обогащения ее кварцем нередко встречает на практике большие затруднения технологического порядка, главным образом, при необходимости быстрого охлаждения изделий после обжига. Поэтому на производстве предпочитают вносить изменения в состав глазури, оставляя черепок неизменным.

Наконец, очень важным фактором, в значительной степени определяющим прочность глазури, является толщина ее слоя.

Чрезмерная толщина ослабляет упругие свойства глазури и делает ее более чувствительной к цеку. Наоборот, не в меру тонкий слой глазурного покрытия связан с появлением другого вида брака — сухости глазури (см. ниже). Таким образом, толщина глазури должна иметь свои оптимальные размеры. Как указывают И. Я. Юрчак и З. И. Глушанок [51], высокую термическую стойкость обеспечивает толщина слоя фарфоровой глазури от 0,10 до 0,14 *мм*, но не выше 0,16 *мм*.

Следует отметить часто наблюдаемое явление цека вторичного происхождения: при комнатной температуре на глазури нет цека, но он обнаруживается при повторном нагревании изделия, когда черепок нагревается быстрее и соответственно расширяется быстрее глазури. Подобные случаи цека имеют место, например, на глазурованных печных изразцах и на некоторых других изделиях, подверженных периодическому нагреванию и охлаждению.

Кроме цека термического происхождения, различают цек от набухания. Этот вид цека проявляется чаще на изделиях с пористым черепком типа фаянса. Под влиянием влаги происходит набухание керамического черепка (влажное расширение), сопровождающееся увеличением объема. Это обстоятельство так же, как и в предыдущем случае, вызывает в глазурном слое напряжения разрыва. Так как глазурь сопротивляется растягивающим усилиям значительно слабее, чем усилиям сжатия, то она трескается, как только эти напряжения превосходят пределы эластичности.

Косвенным показателем сопряженности глазурного покрытия с керамической основой является механическая прочность. Если глазурь правильно подобрана и основные процессы в контактной зоне прошли достаточно полно, с образованием соответствующего промежуточного (переходного) слоя, то изделие после политого обжига приобретает значительно бо́льшую прочность (см. гл. IV).

Влияние неправильно подобранного состава глазурей и масс на появление цека

Несоответствие химического состава глазури и керамической основы, как известно, приводит к несоответствию коэффициентов термического расширения. Цек в этом случае может быть устранен путем изменения состава либо глазури, либо керамики. Чаще прибегают к исправлению химического состава глазури.

Понижения коэффициента термического расширения глазури можно достигнуть за счет уменьшения содержания окислов щелочных металлов или увеличения содержания кремнезема. Отличаясь очень малым коэффициентом расширения, SiO_2 снижает коэффициент термического расширения глазури в целом. Однако нельзя беспредельно увеличивать содержание кремнезема в глазури, так как он вызывает тугоплавкость и склонность к кристаллизации.

Для предупреждения возможного выкристаллизовывания кремнезема необходимо, чтобы отношение SiO_2 к окислам одно- и двувалентных металлов не превышало 4-х в случае легкоплавких глазурей и 7 — для тугоплавких фарфоровых глазурей.

Чтобы в то же время сохранить плавкость глазури, соответствующую обжигу керамического черепка, можно рекомендовать часть SiO_2 заменить B_2O_3. Борный ангидрид одновременно уменьшает коэффициент термического расширения глазури и делает ее более легкоплавкой.

Прочность глазури в значительной степени определяется силикатным модулем — отношением $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$. Например, если $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ в фарфоровой глазури равно 3,5, то такая глазурь обычно цека не дает, несмотря на очень большие растягивающие напряжения, так как они в значительной степени уравновешиваются упругими усилиями глазури, которые ею приобретаются при повышенном содержании Al_2O_3.

Уменьшение Al_2O_3 за счет повышения содержания SiO_2 ослабляет растягивающие напряжения, но вместе с тем и уменьшает эластичность глазури, благодаря чему увеличивается склонность к цеку. Если отношение $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ равно 6,5, то возникают сжимающие напряжения, вследствие чего опасность появления цека уменьшается. Дальнейшее повышение $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ до 10 снова ведет к появлению слабых растягивающих напряжений. Ослабление эластичности, вследствие уменьшенного содержания Al_2O_3, приводит к цеку.

Таким образом ясно, что увеличивать содержание SiO_2 безгранично нельзя, тем более, что чрезмерно высокое содержание SiO_2 при малом содержании Al_2O_3 приводит к расстекловыванию глазури.

Как показывают исследования З. А. Носовой [35], Al_2O_3 понижает коэффициент термического расширения «полуфарфоровой» глазури (обжиг при 1220—1280°) и увеличивает ее стойкость против цека. Окись цинка действует в этом отношении так же благоприятно, а BaO, наоборот, понижает сопротивляемость этой глазури к появлению цека.

Имеются указания, что металлические окислы с меньшим молекулярным весом обеспечивают большую сопротивляемость глазури против цека. Поэтому рекомендуется, например, заменять CaO окисью магния, окись бария — окисью цинка и т. д. Исключение составляют окислы свинца, которые, несмотря на очень высокий молекулярный вес, увеличивают стойкость глазури против цека (благодаря высоким упругим свойствам окислов свинца).

Необходимо подчеркнуть, что универсального рецепта, пригодного для всех случаев, нет и быть не может. Эффективность того или иного химического состава глазури, стойкой против цека на одном и том же черепке, зависит от суммарного влияния всех факторов: сопротивления растяжению, модуля упругости и коэффициента термического расширения глазури.

Влияние нарушений технологического процесса. Большое влияние на образование цека оказывают следующие факторы: толщина глазурного слоя, тонкость помола глазури и керамической массы, степень обжига утильного (бисквитного) и политого, степень фриттования и режим муфельного обжига.

Появление цека в утолщенном слое глазури может быть объяснено следующим образом: толщина промежуточного слоя между глазурью и керамическим черепком при одинаковых условиях обжига устанавливается примерно одинаковая, независимо от толщины глазурного покрытия. Она достаточна для смягчения напряжений, возникающих в нормальном слое глазури, и недостаточна для ослабления напряжений, возникающих в толстом слое глазури.

Регулировать толщину слоя глазури можно только путем соответствующего изменения плотности глазурного шликера и продолжительности выдержки изделия при окунании.

Шликер большей плотности и при более длительной выдержке образует более толстый слой глазури, и наоборот, шликер малой плотности при малой выдержке создает более тонкий слой глазури.

Наиболее часто применяемая плотность глазури 1,36—1,50 *г/см³* при пикнометрическом определении или 40—45° Be′ в значительной степени определяется конфигурацией и габаритами изделия: если конфигурация простая, то применяется меньшая плотность; в случае наличия острых ребер и резких переходов граней— более плотная глазурь, во избежание лысин (см. ниже). Крупногабаритные изделия также требуют большей плотности глазурного шликера.

Толщина слоя глазури регулируется продолжительностью

пребывания изделия в ванне с глазурным шликером (периодом окунания).

Плотность глазурного шликера в ванне меняется по мере глазурования в связи с изменением соотношения воды и глазури. Для поддержания установленной плотности шликера производится систематический контроль.

Тонкость помола глазури является также одним из важнейших факторов, определяющих собой прочность глазури. Особое значение имеет тонкость помола кварца. Мелкодисперсный кварц отличается большей химической активностью и большей растворимостью в полевошпатовом стекле. Этим облегчаются условия для создания необходимого промежуточного слоя между глазурью и керамикой. Кроме того, более легкая растворимость кварца способствует большей однородности глазури.

Крупнозернистый кварц слабо растворяется и химически менее активен, в связи с чем приходится прибегать к более высокой температуре и к большей длительности конечного политого обжига.

Наконец, грубый помол глазури приводит к быстрому оседанию более крупных частиц, что в свою очередь вызывает изменение химического состава глазури, со всеми отсюда вытекающими последствиями.

Чрезмерно тонкий помол также нежелателен, так как он вызывает другой серьезный дефект—сборку глазури (см. ниже).

Нормальный помол глазури характеризуется остатком на сите в 10 000 *отв/см²* не более 0,1%.

В случае применения фриттованных глазурей (для фаянса и мягкого фарфора) очень важно довести фритту до полного расплавления и превращения ее в стекло. Хорошо расплавленная фритта ускоряет процесс взаимодействия с черепком, образуя промежуточный слой достаточной толщины.

Если фритта не вполне сплавлена, то установленная продолжительность политого обжига может оказаться недостаточной для обеспечения необходимых процессов химического взаимодействия и хорошего срастания глазури с черепком. В этом случае значительная часть времени должна быть затрачена на завершение реакций образования самой глазури, поэтому необходимо удлинить продолжительность собственного обжига и выдержки при конечной температуре.

Образование цека, как указывалось выше, определяется не только свойствами глазури, но и зависит и от самого керамического черепка.

Здесь так же, как и в глазури, очень важно тонко размалывать кварц; увеличивающаяся при этом удельная поверхность — поверхность контактирования — облегчает химическое взаимодействие кремнезема с компонентами шихты и образование стекловатой фазы, что ослабляет возможные напряжения в глазури и делает ее более стойкой против цека.

Тонкость помола кварца для фарфора лежит обычно в пределах 0,2—0,9% остатка на сите в 10 000 *отв/см²*, а для полуфарфоровых и фаянсовых масс этот остаток составляет 5—12%.

Неизменное стремление достигнуть большей полноты указанных реакций обусловливает также необходимость обеспечения нормального обжига на бисквит (в случае фаянса). Максимальной температурой для обжига фаянса на бисквит следует считать 1250°, при этом пористость должна быть в пределах 10—12%.

В производстве хозяйственного фарфора утильный обжиг рекомендуется вести при температуре не выше 1000°, при этом пористость должна быть в пределах 18%.

Чрезмерная малая пористость нежелательна потому, что она затрудняет впитывание глазурного шликера и, как следствие, нарушает равномерность глазурного покрытия.

Таким образом, для устранения цека можно рекомендовать внесение следующих изменений в технологию изготовления керамического черепка:

1) увеличение содержания кварца за счет соответствующего уменьшения глинистых составляющих;

2) более тонкий помол кварца;

3) повышение температуры и конечной выдержки бисквитного обжига (если этот режим вызывает пережог, то можно несколько сократить содержание полевошпатовых пород).

Следует указать, что эти мероприятия не обязательно выполнять все одновременно. Можно ограничиться только некоторыми из них, сообразуясь каждый раз с особенностями обжигаемого материала.

В практике известны случаи появления цека на глазурованных изделиях при муфельном обжиге (для расплавления керамических красок).

К. Штегер [25] изучал величину напряжений, возникающих в глазурях при муфельном обжиге. Результат своих наблюдений он представил в виде кривых (рис. 15).

На ординате приведена величина напряжений, а на оси абсцисс—температура обжига. Кривые выше нулевой линии представляют глазури, склонные к отскакиванию, а ниже нулевой линии—глазури, склонные к цеку. Кривые *2* и *3* изображают поведение глазурей на фарфоре, а кривая *1* характеризует поведение глазури на фаянсовом черепке. Фаянсовая глазурь при комнатной температуре не только не имела цека, но даже была несколько склонна к отскакиванию. Анализ кривой *1* показывает, что при нагревании у глазури появляется склонность к цеку, которая достигает своего максимума в интервале температур 150—200°, затем она уменьшается и при температуре 500° подходит к нулевой линии—линии отсутствия напряжений; после этого глазурь переходит в зону отскакивания и, наконец, около 650° глазурь освобождается от напряжений.

Кривые фарфоровых глазурей показывают, что глазурь, даже склонная к отскакиванию (кривая 3), при нагревании до температуры выше 450° также становится чувствительной к цеку. Явления цека достигают максимума при температуре около 600°. Затем эта склонность к цеку стремится опять к нулевой линии, достигая ее при 900°.

Анализ этих кривых показывает, что при повторном нагреве происходит выравнивание напряжений, аналогично процессу отжига стекла.

Подобно тому, как в стекле отжиг производится при температуре, близкой к температуре его размягчения, в глазурях напряжения выравниваются также при температурах, близких к состоянию размягчения. Поэтому выравнивание напряжений более легкоплавкой фаянсовой глазури происходит при температуре порядка 600°, в то время как для более тугоплавкой фарфоровой глазури это происходит при значительно более высокой температуре — порядка 900°.

При правильном режиме муфельного обжига практически можно достигнуть выравнивания напряжений в глазурях. Для уменьшения огневого брака при муфельном обжиге следует:

1) подбирать глазурь к черепку так, чтобы она обладала в холодном состоянии некоторой склонностью к отскакиванию;

2) понизить температуру размягчения глазури или повысить температуру муфельного обжига, сообразуясь при этом с плавкостью керамических красок;

3) строго регулировать режим муфельного обжига, который приобретает особо большое значение при короткой туннельной печи, где разность температуры по высоте и длине туннеля достигает больших величин.

2. *НАТЕКИ И СУХОСТЬ*

В результате несогласованности температуры обжига изделия с плавкостью глазури происходит неравномерный разлив ее, который вызывает такие пороки, как натеки или наплывы, сухость.

Если глазурь слишком легкоплавка, то при повышенной температуре, вязкость ее сильно уменьшается, она приобретает большую подвижность и поэтому легко впитывается в черепок. Керамическая поверхность оказывается как бы лишенной глазури. Это так называемая сухость глазури. Такое явление имеет место особенно в тех случаях, когда толщина слоя глазури чрезмерно мала.

Особенно резко сухость глазури проявляется на известковом фаянсе. При бисквитном обжиге, в результате разложения $CaCO_3$, пористость черепка сильно увеличивается, и легкоплавкая глазурь глубоко впитывается в черепок.

Этот недостаток может быть устранен путем сокращения присадки карбонатов в керамическую массу или путем повышения температуры бисквитного обжига.

В тех случаях, когда глазурь нанесена относительно толстым слоем, она стекает с поверхности изделия, давая потеки и натеки (губку) в одних местах и сухость—в других (по преимуществу на выпуклых).

На необходимость соблюдения оптимальных толщин слоя глазури нами указывалось выше. Толщина слоя глазури колеблется в довольно широких пределах—от 0,06 до 0,20 *мм* и зависит от целого ряда факторов: плотности глазурного шликера, продолжительности выдержки в глазурной ванне, способа нанесения глазури (окунанием или пульверизацией) и, наконец, от пористости керамического полуфабриката.

При поливке глазурным шликером малой плотности на черепке отлагается недостаточный слой глазури, который при обжиге не дает нормального разлива. В этом случае глазурь выглядит «тощей», «сухой». Наоборот, при слишком плотном глазурном шликере отлагается чрезмерно толстый слой глазури, который вызывает натеки и цек.

Продолжительность выдержки в глазурной ванне увеличивает толщину слоя. Кроющая способность глазури зависит и от пористости полуфабриката: к пористому черепку глазурь пристает легко, к плотному—плохо, со склонностью к отскакиванию, особенно по краям.

3. *СБОРКА (СВЕРТЫВАНИЕ) ГЛАЗУРИ И НАКОЛЫ*

Свертывание глазури происходит в местах разрывов, возникающих на ее поверхности (рис. 17). Эти разрывы являются результатом высокого поверхностного натяжения и связанного с



Рис. 17. Явление сборки (свертывание) глазури.

ним ослабления смачивающей способности. К причинам, вызывающим увеличение поверхностного натяжения, можно отнести неправильно подобранный химический состав глазури. Так, например, нам пришлось встретиться с явлением сборки, которое

иногда наблюдалось на коричневой глазури высоковольтных изоляторов. Белая глазурь, служившая основой для коричневой глазури, не проявляла никаких признаков свертывания (химический состав этих глазурей приведен в табл. 12).

Как показывают исследования К. С. Евстропьева [7], поверхностное натяжение аналогичных, очень близких по составу белой и коричневой глазурей составляет соответственно 430 и 520 *дн/см.*

Для уменьшения поверхностного натяжения коричневой глазури достаточно было прибавить 10 — 20% кварцевого песка, чтобы устранить свертывание. С другой стороны, присадка к указанным глазурям 1,0 — 1,8% MgO в виде магнезита вызывала в них склонность к свертыванию (сборке). По нашим наблюдениям, общее содержание MgO в указанных глазурях не должно превышать 3%. В то же время введение значительно больших количеств MgO в виде талька никакой склонности глазури к свертыванию не вызывает[1].

Точно так же дополнительное введение даже значительно больших количеств BaO (3—4,5%) не вызывает сборки глазури. Наконец, повышенное содержание окиси цинка, наоборот, увеличивает склонность легкоплавкой глазури (900—1000°) к образованию сборки, что и подтверждается исследованиями З. А. Носовой (см. выше).

Эти наблюдения находятся в полном согласии с выводами К. П. Азарова [1,2] о том, что окислы двувалентных металлов увеличивают смачиваемость (уменьшают поверхностное натяжение) по мере увеличения радиуса катиона.

Наша практика также показала, что кремнефторид натрия Na_2SiF_6 устраняет или заметно ослабляет сборку легкоплавких глазурей, для этого достаточно его добавить при помоле в мельницу в количестве от 2 до 5%.

Наиболее частыми источниками усиления поверхностного натяжения на границе керамика—глазурь являются чрезмерная тонкость помола, пыль, жирные или смоляные пятна. Поэтому перед глазуровкой полуфабрикат должен быть тщательно очищен от пыли.

Жирные пятна могут появиться при заборке полуфабриката потными руками. Нам приходилось наблюдать на фарфоровой глазури явления сборки, вызванные тем, что во время политого обжига, до плавления глазури, на изделия оседали смолы—продукты неполного сгорания жидкого топлива.

Одной из причин, вызывающих свертывание (сборку) глазури, является также избыток глинистых материалов, которые вводятся в глазурный шликер для сохранения глазури во взвешенном состоянии. Иногда наоборот, свертывание глазури вызывается недостатком пластичной глины. Например, сырой полуфабрикат, увлажняющийся глазурным шликером, дает бо́льшую усадку, чем глазурный слой, особенно между 100 и 130°. В результате возникающих напряжений происходит свертывание или отскакивание глазури. Этот дефект устраняется добавлением в глазурь пластичной глины или клейкого вещества, например, декстрина. Этим удается приблизить усадку глазури к усадке черепка.

Явление сборки (свертывание) можно наблюдать и в тех случаях, когда газообразные продукты не успели полностью выделиться из керамической массы до спекания глазури и продолжают выделяться при более высоких температурах, когда глазурь начинает спекаться. В результате получаются большие разрывы, не заполняющиеся расплавленной глазурью.

Это особенно резко проявляется на мягком (известковом) фаянсе при попытке применить однократный обжиг его. Разложение карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$), глинистых и других компонентов массы происходит при температурах, при которых легкоплавкая фаянсовая глазурь начинает спекаться и этим самым препятствует свободному выделению газов, в результате чего глазурь разрывается, свертывается и даже отскакивает[1].

Наконец, следует отметить явление, которое иногда наблюдается на сильно-известковом фаянсе (облицовочных плитках). Это явление состоит в том, что глазурное покрытие целиком отслаивается от черепка, причем признаков разрывов не наблюдается. Это объясняется, очевидно, очень слабым химическим взаимодействием между глазурью и собственно керамикой, определяемым, в первую очередь, близким соотношением окислов ($SiO_2 : RO$) черепка и глазури.

Впрочем, возможно, что это явление обусловливается также повышенной усадкой черепка. Таким образом, во избежание этого дефекта не следует очень сильно увлекаться мергелизацией черепка.

Наколы — мелкие точечные углубления на поверхности глазурного покрытия. Углубления имеют вид булавочных наколов, а под лупой выглядят или маленькими дырочками, проникающими глубоко в слой глазури, или напоминают мелкие кратеры на поверхности глазури.

Наколы первого вида являются результатом недожога утильного черепка или недостаточно плотной фарфоровой массы (при

[1] Казалось бы, что в расплаве поведение магнезита и талька обезличивается. Однако стекольная практика знает, что довольно широко применяемое введение в стекольную шихту MgO в виде доломита не вызывает никаких явлений опалесценции стекла. В то же время присадка талька способствует глушению стекла, на чем основано применение талька в качестве глушителя.

[1] Недостаточно тонкий размол карбонатов и неравномерное распределение извести в фаянсовом черепке вызывают при соприкасании с влагой воздуха гидратацию извести или гидролиз ее первичных силикатов. Расширение черепка в результате гидратации извести ведет к шелушению (отскакиванию) глазури.

однократном обжиге). Чрезмерная пористость полуфабрикатов вызывает более глубокое пропитывание его глазурным шликером; при плавлении глазурь проникает глубоко в поры черепка, в результате чего на ее поверхности появляется указанный дефект.

Наколы же в виде маленьких кратеров вызываются газовой средой обжига. Затяжной восстановительный период обжига с коптящим пламенем создает отложения сажистого углерода на поверхности изделия, глазурь которого уже начала плавиться. В дальнейшем, при переходе на окислительный период обжига сажистый углерод выгорает и образуются наколы.

Часто наколы появляются, если глазурь начинает спекаться при слишком низкой температуре. Природа наколов этого вида такая же, как и «сборки» или «прыща», которые также имеют место в этом случае. Существенное влияние имеют при этом поверхностное натяжение и связанная с ним смачивающая способность глазури.

Для предотвращения появления наколов второго типа следует переводить обжиг на окислительный режим до начала плавления глазури, чтобы копоть успела во время сгореть. Сильно восстановительной атмосферы в конце восстановительного периода обжига (для фарфора) во всяком случае надо избегать, чтобы не вызывать отложения сажистого углерода.

4. ПРЫЩ, ПУЗЫРЬ И ВСПУЧИВАНИЕ (ВСКИПАНИЕ) ГЛАЗУРИ

Большие отложения углерода при сильно восстановительной среде обжига вызывают появление пузырей.

Если при этом глазурь имеет высокую вязкость, то она не в состоянии заполнить эти пузыри и они остаются по остывании глазури.

Особенно вредна восстановительная газовая среда в начальной стадии обжига фарфоровых изделий до 600°. Пары высококипящих углеводородов, образующихся при этом в качестве продуктов сухой перегонки топлива, проникая через капсель, сорбируются поверхностью изделий. При дальнейшем повышении температуры более летучие углеводороды удаляются, а коксообразный остаток равномерно распределяется по всему черепку и сообщает ему сероватую окраску.

Еще более равномерно распределяется углерод, образующийся в результате реакции $2CO = 2C + O_2$, которая имеет место в печи при низких температурах (до 600°). По мере дальнейшего повышения температуры в период окислительного обжига кокс и сажистый углерод сгорают с образованием CO и CO_2. Эти газы, встречая препятствие со стороны черепка и глазури, вызывают вспучивание и прыщ.

Другая причина, вызывающая вспучивание и прыщ состоит

в том, что газообразные продукты диссоциации отдельных компонентов шихты не успевают полностью выделиться из черепка при относительно низких температурах, когда глазурь находится в пористом состоянии, и продолжают выделяться при спекании глазури. Выделяясь, эти газы вспучивают спекшуюся глазурь.

Подобные явления имеют место в глазурях, политых не только на сырой полуфабрикат, но и на утильный черепок. При недостаточно высокой температуре утильного обжига, особенно при толстостенном черепке, глинистые материалы и другие компоненты массы не успевают полностью разложиться. Продолжающееся разложение (выделение конституционной воды, углекислого газа, особенно сернистого газа и прочих газообразных продуктов) во время политого обжига и оказывает вспучивающее действие, которое еще более усугубляется при форсированном обжиге.

Особенно сильно подвержена вспучиванию глазурь, богатая содержанием окислов железа. Вспучиванию глазури также способствует наличие окислов железа в керамическом черепке.

Крайняя подвижность равновесия $2Fe_2O_3 \rightleftarrows 4FeO + O_2$ делает его очень чувствительным к газовой среде и температуре. Восстановительные агенты и высокая температура, порядка 1300°, весьма способствуют термической диссоциации Fe_2O_3, т. е. смещению равновесия вправо. Если в период восстановительного обжига Fe_2O_3 целиком не успел диссоциировать, то этот процесс продолжается при более высокой температуре. Большая упругость диссоциации и вызывает вспучивание глазури.

Явление «вскипания» наиболее резко сказывается при применении относительно легкоплавких глазурей. Поэтому фриттованная глазурь, как правило, более склонна к вскипанию, чем та же глазурь сырая. Это наблюдалось, например, на фарфоровом заводе им. Ломоносова, где в течение долгого времени явление вскипания глазури ошибочно принималось за явление «запарки». Неправильное определение, очевидно, и послужило причиной затяжного характера нарушений технологии производства. Нами были указаны основные причины появления этого вида брака, которые подтвердились исследованиями этого завода, описанными в статье Г. Л. Ефремова и Т. Я. Кирилловой [26]. Были отмечены два источника газообразования: сажистый углерод и сера жидкого топлива. В начальной стадии обжига, когда осуществляются эндотермические процессы (главным образом выделение воды), температура на поверхности обжигаемых изделий отстает от температуры газовой среды. Это создает благоприятные условия для отложения сажистого углерода. Образующиеся на поверхности изделий пары воды препятствуют свободному доступу кислорода и, тем самым, задерживают выгорание углерода.

В дальнейшем, по окончании эндотермических процессов

углерод медленно выгорает. Однако если глазурь начинает рано плавиться, то создающееся при этом вязкое глазурное покрытие препятствует доступу кислорода. Сохраняющийся углерод сгорает при более высоких температурах, увеличивая количество газов в конечных стадиях обжига и способствуя вскипанию глазури.

Другой источник газообразования—сера, которая содержится в мазуте. Образующийся в результате сгорания серы сернистый газ поглощается черепком и глазурью при относительно низких температурах (до 750°). При более высоких температурах сернистый газ реагирует с отдельными металлическими окислами черепка и глазури с образованием более или менее стойких при этих температурах сульфатов—$(Na, K)_2SO_4$ и $CaSO_4$. Эти сульфаты практически начинают разлагаться при температуре порядка 1000°, а заканчивается их разложение при значительно более высоких температурах. Если глазурь обладает низкой температурой начала плавления, то сернистый газ выделяется через расплавленную глазурь.

Образующиеся в результате тех или иных процессов газы устремляются из толщи черепка к поверхности. Скорость движения этих газов, связанная с их упругостью, растет по мере повышения температуры и особенно при резком подъеме температуры. Поскольку газы должны преодолевать сопротивление глазури, то, естественно, что при большей вязкости она создает больше препятствий выделению газов и этим вызывает более сильное вскипание. Наоборот, более подвижные глазури способствуют легкому выделению газов и этим самым предупреждают «вскипь».

Поэтому глазурь должна, как неоднократно нами отмечалось, иметь повышенную температуру начала плавления и низкую вязкость. В упомянутой выше работе Г. Л. Ефремова и Т. Я. Кирилловой это положение использовано для разработки ими глазури.

5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, МАТОВОСТЬ И ЗАПАРКА

Все эти дефекты являются результатом более или менее сильно выраженной кристаллизации.

Глазурь, подобно стеклу, в зависимости от химического состава, температуры и продолжительности обжига склонна к самопроизвольной кристаллизации — расстекловыванию.

Выше (см. гл. I) были освещены основные факторы кристаллизации стекла (глазури). Кривые на рис. 4 показывают, что в некотором температурном интервале, в так называемой критической зоне, которая меняется в зависимости от химического состава стекла (глазури), одновременно действуют все главные факторы кристаллизации. Это означает, что если выдерживать глазурь неопределенно долгое время в характерной для нее критической зоне температур, то образующиеся кристаллические центры будут довольно быстро расти, и вся глазурь закристаллизуется. Обычно верхний предел этой критической зоны лежит близко к началу размягчения стекла (глазури).

Так как при политом обжиге глазурь долгое время находится в зоне температур, благоприятствующих кристаллизации, то имеют место случаи, когда на ее поверхности появляется кристаллическая сетка, сообщающая глазури нежелательную матовость.

В случае сильно кремнеземистых глазурей, особенно с очень высоким силикатным модулем, продуктами кристаллизации являются различные модификации кремнезема.

Легкоплавкая бессвинцовая глазурь с молекулярным отношением $SiO_2 : RO$ меньше 2,5 особенно склонна к кристаллизации; она также подвержена кристаллизации, хотя и в меньшей степени, если $SiO_2 : RO$ выше 2,5, но ниже 3. Продуктами расстекловывания являются силикаты или алюмосиликаты типа псевдоволластонита $CaO \cdot SiO_2$, окерманита $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, карнегиита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и др.

Фактором, особенно способствующим кристаллизации глазури, являются пары воды, которые, как давно установлено петрологами, играют, наряду с другими летучими компонентами магмы, роль минерализаторов, повышающих кристаллизационную способность расплава. Возможно, что при этом также имеет место явление гидролиза силикатов.

Кристаллизация глазури в присутствии водяных паров носит название «запарки».

В нашей практике пришлось наблюдать различные случаи самопроизвольной кристаллизации легкоплавких глазурей [10]. Так, например, при применении сырых дров и торфа (влажность около 50% и выше), бессвинцовая глазурь состава (в %): SiO_2 — 60,7; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — 7,0; P_2O_5 — 3,0; CaO — 5,6; MgO — 2,5; BaO — 7,8; Na_2O — 6,3; K_2O — 6,15, с молекулярным отношением $SiO_2 : RO = 2{,}76$ обнаруживала явные следы кристаллизации. На части изделий (облицовочных плиток), находившихся, очевидно, в наиболее благоприятных условиях кристаллизации, появлялась явно выраженная кристаллическая сетка. Микроскопическое исследование кристаллических образований установило, что они представляют собой следующие минералы: окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ (в преобладающем количестве) и минерал типа природного карнегиита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ в виде двух модификаций: высоко- и низкотемпературной формы α и β (показатель преломления равен соответственно 1,483 и 1,509).

Этот дефект удалось устранить за счет уменьшения степени насыщения глазури щелочно-земельными окислами (BaO, CaO, MgO). Когда состав глазури был изменен до соотношения $SiO_2 : RO = 2{,}94$, кристаллизация резко уменьшилась и была совершенно ликвидирована, когда завод перешел на топливо нормальной влажности.

Автор наблюдал [26] влияние паров воды и поваренной соли на кристаллизацию легкоплавкой свинцово-оловянной глазури, которая сама по себе не склонна к расстекловыванию.

Глазурь состава (в %): SiO_2 — 46,2; $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ — 4,5; PbO — 40,9; SnO_2 — 6,2; $CaO + MgO$ — 1,5; $Na_2O + K_2O$ — 1,0, была сфриттована в смеси с 20% поваренной соли. Избыток $NaCl$ резко выступал на фритте в виде желтых натеков.

Политой обжиг печных изразцов и облицовочных плиток производился в горне с садкой открытыми рядами. Признаков кристаллизации при обжиге этих изделий никогда не наблюдалось. Однако с переходом на дрова с высокой влажностью, на глазури стали появляться дефекты: легкостираемый белый налет и мелкокристаллическая сетка, сообщающие глазури матовость, а также резкие разрывы и свертывание глазури на кромках изделий.

Как показали наши исследования, явления кристаллизации и свертывания глазури были результатом действия, главным образом, водяных паров. Это действие усиливалось в присутствии чрезмерного количества поваренной соли, которая и послужила причиной появления налета.

После перехода на топливо нормальной влажности и уменьшения присадки $NaCl$ при фриттовании указанные дефекты были совершенно устранены.

Происхождение матовости глазури может иметь и другие источники. Так, например, фаянсовая глазурь теряет блеск и становится матовой, в результате улетучивания при высоких температурах B_2O_3 и PbO. Наконец, причиной матовости глазури является присутствие в газовой среде сернистого газа. Последний образуется в результате сгорания серы жидкого топлива, а также вследствие разложения сернистых соединений, содержащихся в твердом топливе, керамической массе (особенно в капселях в виде железного колчедана), гипса или левигита $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$, иногда встречающегося в часовярской глине. Выделяющийся сернистый газ вступает в химическое взаимодействие с окислами щелочных и щелочноземельных металлов глазури с образованием соответствующих сульфатов, главным образом $CaSO_4$. Они и создают белые матовые налеты, которые усиливаются в присутствии водяных паров.

Для предупреждения подобных дефектов надо очень тщательно сортировать глину, особенно, если она предназначается для ответственных изделий, не следует вводить в глазурь сульфаты и применять топливо, содержащее серу.

6. ПРОЧИЕ ДЕФЕКТЫ ГЛАЗУРИ

В глазурях встречаются еще такие дефекты, как закопченность, задувка, мушка, пятна и пр.

Изделия с закопченным черепком получаются в тех случаях, когда в продолжение всего обжига поддерживается сильно восстановительная газовая среда с коптящим пламенем. Углерод, отлагающийся на изделиях, не успевает полностью сгореть и придает им закопченный вид. Поэтому такой вид брака и называется задымкой.

Для предупреждения задымки на глазури необходимо избегать коптящего пламени и, как это обычно практикуется для фарфора, в конечный период обжига необходимо поддерживать слабо окислительный газовый режим. Особенно следует избегать восстановительной среды в случае обжига свинцовой или сурьмяной глазури, так как окислы свинца и сурьмы при этом легко восстанавливаются до металла, что сообщает глазури задымленность.

Задувка представляет собой местное ошлакование поверхности глазури за счет заноса золы топлива. На глазури появляются пятна различной окраски, от зеленого до коричнево-черного цвета, что зависит от содержания железа в золе и от газовой среды.

Причиной задувки обычно является неисправность капселей, через которые проникают зола и смолистые вещества топлива. Осаждаясь на глазурь, они сплавляются с ней и образуют местное ошлакование пестрой окраски.

В большинстве случаев задувке подвержены верхние части колонн изделий, стоящих у вылетов из топок.

Для предупреждения задувки рекомендуется: 1) производить заборку товара только в исправные капсели; трещины и отверстия в капселях следует замазывать шамотной массой, 2) поддерживать по возможности умеренную тягу, 3) в период расплавления и охлаждения (до затвердевания) глазури не сильно перемешивать топливо в топках, особенно торф, не чистить топки от шлака и не давать прогара в топках.

Пороком, близким по своему происхождению к задувке, является засорка. Она представляет собой включения в глазури нерасплавившихся посторонних частиц, преимущественно глинистого характера или песка.

Источниками засорки являются: пыль, которая садится на изделия в процессе их сушки, песок от подсыпки, мелкие частицы шамота, отделившиеся от капселей или от глины, которой часто заделываются различные дефекты капселей.

Мушка представляет собой мелкие окрашенные пятна, точки, которые получаются от разных причин, например, от восстановления окислов железа, хрома и других красителей. Это — так называемая материальная мушка, в отличие от горновой мушки, которая получается от пирита капсельных масс.

Иногда цветные пятна образуются и от других причин. Например, зеленые пятна вызываются окисью меди в результате окисления медных сиг и медных или латунных листов и пр. Желтовато-зеленые пятна на глазурях образуются от окислов и солей железа, переходящих с гипсовой формы (отпечатки).

Глава IX

ТЕХНИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

Рациональная организация эффективного контроля производства на всех его стадиях является средством регулирования технологических и термических процессов и предупреждения различных дефектов продукции.

Не останавливаясь на общем контроле керамического производства, мы излагаем лишь методы контроля производства глазури и способы определения качества глазури на готовых изделиях.

1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛАЗУРЕЙ

Контроль производства глазурей слагается из химического анализа и определения тонкости помола исходного сырья, определений плотности глазурного шликера и продолжительности выдержки изделий в глазурной ванне.

Качество исходного сырья определяется обычным химическим анализом, методика которого достаточно подробно изложена в руководствах по аналитической химии, и поэтому мы на ней не останавливаемся.

Тонкость помола исходного сырья и фритты на производстве обычно определяется процеживанием шликера через сита.

Нормальная тонина помола для фарфоровой глазури характеризуется остатком на сите 10 000 *отв/см*^{2} не более 0,1%, а для глазури строительной керамики допускается более грубый помол — с остатком на том же сите до 1,0% (см. гл. VII).

Плотность глазурного шликера обычно определяется ареометром и характеризуется в градусах Боме или удельным весом. Наиболее часто применяемая плотность шликера—40—50°Be′ или удельный вес 1,36 — 1,50, в зависимости от вида глазури и типа изделий.

Так как частицы, взвешенные в шликерной суспензии, часто оседают и этим самым вызывают изменение плотности шликера, необходимо регулярно производить его перемешивание и осуществлять систематический контроль плотности не реже двух раз в смену.

Продолжительность выдержки изделия в глазурной ванне контролируется секундомером.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГЛАЗУРЕЙ

Определение спекаемости, плавкости и вязкости глазурей

Нижний предел плавкости (спекаемость) глазури определяется по началу склонения вершины конуса, изготовленного из порошка испытуемой глазури, предварительно просеянного через сито в 10 000 *отв/см*^{2} и увлажненного 20%-ным раствором декстрина.

Плавкость глазури (верхний предел) характеризуется температурой, при которой глазурь растекается по поверхности черепка, давая нормальный разлив. Практически, однако, технолога интересует рабочая вязкость, при которой возможно осуществить этот разлив.

Наиболее простой и вполне доступный способ определения вязкости глазурей, давно получивший распространение и вполне себя оправдавший в заводской керамической практике, состоит в следующем: в керамической пластинке делают углубление и в него помещают шарик испытуемой глазури. Пластинку ставят под углом от 30 до 60° к горизонту и выдерживают определенное время при заданной температуре. После охлаждения измеряют длину, на которую растеклась глазурь. Эта длина и характеризует степень вязкости глазури.

Конечно, этот метод не может претендовать на точность, так как растекание глазури зависит не только от собственно ее вязкости, но и от смачиваемости пластинки глазурью и от степени химического взаимодействия.

К такому же приближенному методу относится способ, предложенный С. А. Рабиновичем [7]. Он основан на определении количества глазури, вытекающей за некоторое время через отверстие в дне тигля, при нагревании до заданной температуры. Исследования, проведенные с легкоплавкими глазурями, показывают, что этим методом можно получать сравнимые данные.

Более совершенный метод измерения скорости растекания глазурей, основанный на том же принципе измерения вязкости, применили Ю. Г. Штейнберг и Л. В. Романчук [49] и может быть рекомендован для лабораторных исследований. Ими была использована установка, которая применяется для определения смачивания металлических поверхностей стекольным расплавом. Схема этой установки приведена на рис. 18.

Сущность этого метода состоит в следующем: из навески порошка глазури в 0,2 *г*, предварительно просеянного через сито в 10 000 *отв/см*^{2}, изготовляются цилиндрики (путем трамбования), диаметром и высотой в 5 *мм*. Образец (цилиндрик) укладывается

боковой поверхностью на глазурованную фаянсовую пластинку, которая устанавливается в горизонтальную трубчатую печь таким образом, чтобы горизонтальные оси печи и цилиндрика совпадали. Печь нагревается с постоянной скоростью 2° в мин. Теневое изображение цилиндрика в виде постепенно деформирующегося круга проектируется на экран, с увеличением примерно в 15 раз.

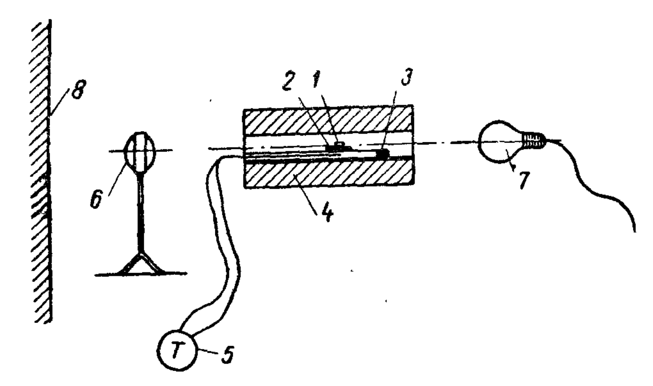


Рис. 18. Схема установки для измерения скорости растекания глазурей: *1*—испытуемый цилиндрик; *2*—пластинка; *3*—фарфоровая подставка; *4*—платиновая трубчатая печь; *5*—Pt—Pt Rh термопара с милливольтметром; *6*—ахроматическая линза; *7*—осветительная лампа; 8—экран.

Критерием скорости растекания служит краевой угол между горизонталью и касательной к периферии капли, образующейся в результате деформации цилиндрика.

Количественные определения вязкости глазурей можно производить вискозиметрами, которые применяются для определения вязкости силикатных расплавов-шлаков и промышленных стекол [7].

Г. Леман, К. Эндель и И. Гельбригге сделали попытку приближенного расчета вязкости глазурей по их химическому составу [34]. При этом они исходили из положения, что вязкость определяется в основном содержанием кремнезема и глинозема и что прочие окислы понижают вязкость глазурей. Окислы, не растворяющиеся в глазури, и глушители, образующие в расплаве (глазури) кристаллические центры (SnO_2, TiO_2, ZrO_2) из расчета исключались.

Таким образом, было установлено понятие «число вязкости» K_z — отношение окислов, понижающих вязкость, к окислам, повышающим вязкость глазури:

$$K_z = \frac{100-(SiO_2 + Al_2O_3)}{SiO_2 + Al_2O_3},$$

где содержание окислов выражается в процентах.

Указанные авторы сопоставляли вычисленные по формуле «числа вязкости» для 20 фаянсовых легкоплавких глазурей с экспериментально полученными значениями вязкости в пуазах при 1200°. Результаты сопоставления, однако, показали, что между расчетными и экспериментальными величинами имеются заметные расхождения. Это понятно, так как вязкость, как и прочие физические свойства стекол (глазурей), что неоднократно нами отмечалось, зависит от природы и количественного соотношения составляющих компонентов, чего авторы для упрощения в расчет не принимали.

Поэтому этот метод вычисления вязкости представляет интерес лишь для ориентировочной характеристики глазурей при их составлении (расчете).

Определение поверхностного натяжения глазурей

Простейшим методом определения поверхностного натяжения стекла (глазури) является метод «сидящей капли» [7].

Сущность его сводится к следующему: если на горизонтальную гладкую поверхность нанести каплю исследуемой жидкости, тогда в случае, если жидкость не смачивает подложки, капля примет вид, указанный на рис. 19.

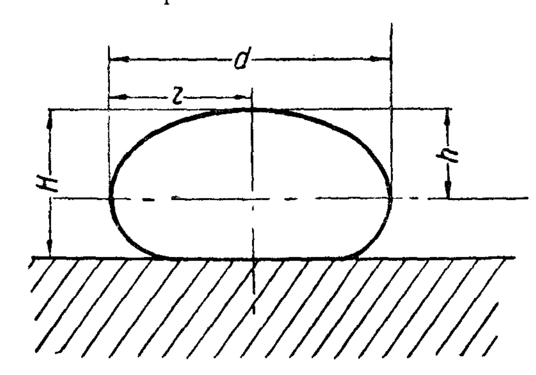


Рис. 19. Схема «сидящей капли».

Форма капли—радиус r наибольшего сечения и расстояние h от наивысшей точки капли (вершины) до плоскости наибольшего сечения определяется поверхностным натяжением жидкости. Для рассматриваемого случая формула Лапласа, связывающая давление, под которым находится жидкость, с поверхностным натяжением ее, выражается так:

$$\beta\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{r}\right)=\frac{h_0+h}{\beta},$$

где: $\beta^2 = \frac{\sigma}{g\rho}$;

σ — поверхностное натяжение жидкости (*дн/см*);
g—ускорение силы тяжести (9,81 *м/сек*^{2});
ρ—плотность жидкости (*г/см*^{3});
R—радиус кривизны перпендикулярного сечения в точке пересечения последнего с горизонтальным сечением наибольшего диаметра (*см*);
h_0—величина внешнего давления.

Для случая плоской капли достаточно большого диаметра верхняя поверхность капли может рассматриваться как плоскость; тогда:

$$\beta^2 = \frac{1}{2} h^2.$$

Однако результаты измерений поверхностного натяжения многих жидкостей и стекол почти всегда при этом оказывались значительно преувеличенными, что связано с трудностью получения больших капель достаточно правильной формы.

Наиболее употребительная формула для вычисления поверхностного натяжения небольших капель имеет следующий вид:

$$\frac{\beta^2}{r^2} = \frac{0,5\frac{h^2}{r^2}}{\left(1-\frac{h^2}{r^2}\right)+\Delta},$$

где Δ —поправочный член, величина которого определяется отношением $\frac{h}{r}$.

Формула эта была применена К. С. Евстропьевым [7] для расчета поверхностного натяжения методом «сидящей капли». Полученные им при этом данные показывают, что этот метод не может претендовать на достаточную точность.

Практически определение поверхностного натяжения стекла (глазури) по этому методу состоит в следующем: графитовая пластинка с заранее сплавленной, подлежащей исследованию пробой глазури, весом приблизительно 0,5 *г*, помещается в электрическую печь, нагретую до температуры, при которой предполагается измерение поверхностного натяжения.

Стекло (глазурь) оплавляется, и в течение 20—30 мин. (в зависимости от вязкости глазури) происходит образование капли определенной формы. После этого пластинка извлекается из печи, и стекло (глазурь) быстро затвердевает. Расчет поверхностного натяжения производится по вышеуказанным формулам.

Поверхностное натяжение выражается в динах на 1 *см* (*дн/см*).

Определение коэффициента термического расширения глазурей

Коэффициент термического расширения глазурей можно определять на дилатометрах разных систем, например, системы ГИЭКИ. Этот прибор отличается простотой устройства и эксплуатации и обеспечивает достаточную точность измерений, порядка +2%.

Испытуемый образец зажимается в кварцевой трубке между ее запаянным концом и кварцевым стержнем с металлическим толкателем и пружиной, прижимающей стержень к образцу. Кварцевая трубка своим открытым концом закрепляется с помощью металлической муфты в стойке. Торец металлического толкателя, соединенного с кварцевым стержнем, приводится в соприкосновение с контактом индикатора, который может передвигаться вдоль оси установки с помощью специальной каретки. Кварцевая трубка вместе с испытуемым образцом помещается в цилиндрическую электропечь, в которой производится равномерный нагрев образца со скоростью 1—2° в минуту. Удлинение образца при нагревании в заданном интервале температур отсчитывается непосредственно по показанию стрелки индикатора (в микронах). При этом, конечно, учитывается поправка на прибор, поскольку с помощью индикатора отмечается удлинение не только образца, но и частей индикатора (кварцевого стержня и толкателя). Поправка прибора предварительно определяется по эталонному образцу. Температура образца контролируется термопарой.

Образцы испытуемых глазурей в виде цилиндрических стержней длиной 60 *мм* и диаметром 3 *мм* изготовляют следующим наиболее простым способом[1]: тонкий порошок сфриттованной глазури, проходящей без остатка через сито 2500 *отв/см*^{2}, пластифицируется раствором декстрина и протягивается через соответствующий мундштук. Полученные стержни подвергаются осторожной сушке и затем обжигу до состояния полного спекания.

Фриттование преследует цель получить глазурь, близкую по своему физическому состоянию к глазурному покрытию на керамическом черепке.

Для испытания отбирают образцы со строго прямолинейной осью. Торцы образца пришлифовываются так, чтобы при этом достигалась их взаимная параллельность и необходимый размер (длина) образца.

Определение коэффициента линейного расширения глазури ведется на трех образцах и вычисляется среднее из трех измерений.

Определение напряжений в глазурном слое

Напряжения в глазурном слое можно определить различными методами:

Метод термической стойкости. Образец, предназначенный к испытанию, нагревают до 120° в электронагревательной печи и быстро погружают в воду. Если при этом не появится цека или трещин, то продолжают нагревать до 140° и далее до 200°. Если

[1] Более правильно стержни из глазури изготовлять вытягиванием из расплава или вытягиванием из бруска твердой фритты. Но эти способы изготовления стержней, хотя и дают более точные результаты, но не всегда доступны.

при 200° глазурь не обнаруживает трещин, то это может служить критерием, указывающим на то, что напряжения практически отсутствуют, т. е. на согласованность глазури с черепком. Если же глазурь не выдерживает этого испытания при 200°, то это показывает на большую или меньшую ее склонность к цеку. Как показывает практика, глазурь, выдерживающая испытание лишь до 150°, обнаруживает цек через 3—4 месяца; образцы, выдерживающие испытание до 160°, обычно дают цек через 1,5—2 года, а изделия выдержавшие испытания при 170—180° в большинстве случаев не дают цека даже через 2,5 года. Такая глазурь считается практически стойкой против цека.

Автоклавный метод. Испытуемые изделия помещают в автоклав, который наполняют водой до 20% объема и закрывают плотно крышкой. Обогрев автоклава производится газовыми и обыкновенными спиртовыми горелками. Для измерения давления и температуры автоклав снабжается манометром и термометром. Чтобы испытуемые изделия непосредственно не соприкасались с более нагретым дном, они устанавливаются на подставку. Испытание производится под давлением в 10,5 *кг/см²* в продолжение 1 часа при температуре около 180°. После испытания изделию дают остыть и исследуют его на появление цека.

К косвенным качественным методам определения напряжений в глазурном слое следует отнести *тигельный* метод, который состоит в следующем: тигель, изготовленный из соответствующей фарфоровой массы, в случае испытания фарфоровой глазури заполняют молотой в порошок глазурью и нагревают до температуры политого обжига. Если при охлаждении тигель не показывает никаких признаков разрывов, а глазурь внутри не дает трещин, то это указывает, что в глазурном слое напряжений не будет. Глазурь можно, таким образом, считать сопряженной с черепком.

Метод кольца успешно применяется с давних пор в производстве накладных стекол для определения соответствия коэффициентов термического расширения всех слоев наклада и заключается в том, что на наружной глазурованной стороне кольца наносят две метки и между ними распиливают кольцо. По изменению расстояния между метками — расхождению или сближению концов и судят о характере напряжений. В первом случае коэффициент термического расширения глазури больше, чем у черепка, а во втором случае — наоборот. Этот метод позволяет производить качественную оценку напряжений и вычислять их значения. Однако определять изменения напряжений между глазурью и черепком, которые возникают при изменениях температур, указанным методом невозможно.

Оптический метод измерения напряжений основан на том принципе, что гомогенное стекло (глазурь) изотропно и поэтому пропускает лучи света во всех направлениях с одинаковой скоростью. Если же в стекле (глазури) имеют место напряжения, то

оно обнаруживает двойное преломление, т. е. луч света разлагается на два луча с различной скоростью прохождения. Разность этих скоростей прямо пропорциональна возникающим напряжениям.

Методы Штегера. Наиболее простой из этих методов основан на измерении прогиба пластинок, глазурованных лишь с одной стороны. Для измерения существует специальный аппарат [48], имеющий следующее устройство (рис. 20): в электрической пе-

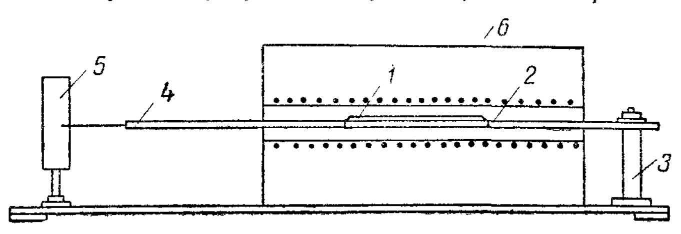


Рис. 20. Схема аппарата Штегера.

чи *6* закрепляют испытуемый керамический образец в виде пластинки *1*, которая плотно зажимается держателем *2*. Держатель укреплен на колонке *3*. Свободный конец испытуемой пластинки соединен со стрелкой *4*, которая дает показания на шкале *5*.

Это измерение, однако, не отличается большой точностью. Для более точных отсчетов шкалу заменяют микроскопом с окулярным микрометром.

Для испытания берут пластинки длиной 55 *мм*, шириной 15 *мм* и толщиной 3 *мм*.

Опыты Штегера показали, что степень изгиба прямо пропорциональна напряжению. Направление изгиба соответствует характеру напряжения. Так, пластинка *1* (рис. 21) показывает отсутствие напряжения, пластинка *2*—склонность к образованию цека, а пластинка *3*—склонность глазури к отскакиванию.

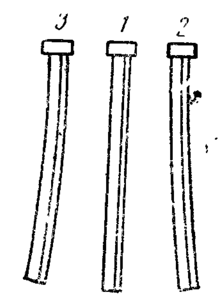


Рис. 21. Направление изгиба в зависимости от напряжения.

Для численного определения напряжения между черепком и глазурью Штегер несколько видоизменил вышеуказанный аппарат (рис. 22). В качестве образца применяется прямоугольный стержень сечением 20×3 *мм*, длиной 200—300 *мм* (рис. 23). Одна из широких сторон стержня покрывается глазурью. Образец пропускается сквозь отверстие цилиндрической печи и одним концом закрепляется так, что представляет собой консольную балку. Измеряя перемещение свободного конца образца посредством микроскопа со шкалой, можно вычислить напряжение, возникающее между глазурью и черепком.

В основе этого метода лежит теория упругости. Напряжение изгиба в черепке выражается следующей формулой:

$$\sigma_2 = t(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{3E_1E_2(\gamma^2+\gamma)}{E_2+E_1(4\gamma+3\gamma^2)},$$

а напряжение изгиба в глазури:

$$\sigma_1 = t(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{3E_1^2}{E_2\gamma^2+E_1(3+4\gamma)},$$

где: α_1 —коэффициент термического расширения глазури;
α_2— „ „ „ черепка;
E_1—модуль упругости глазури;
E_2— „ „ черепка;
γ—отношение толщины слоя глазури к толщине черепка;
t—разность температур в град. между комнатной и температурой нагрева печи.

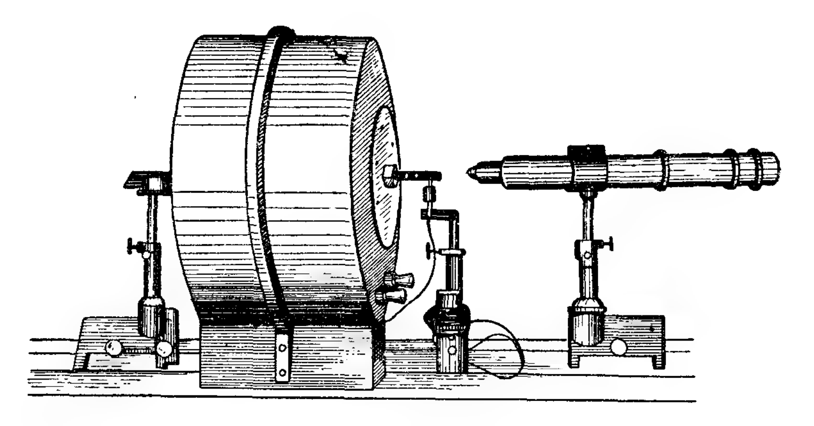


Рис. 22. Общий вид аппарата для измерения напряжений в глазури.

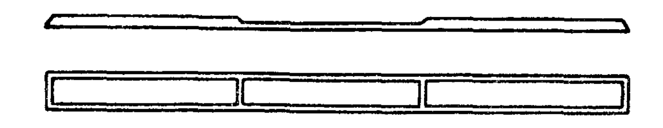


Рис. 23. Вид образца — пластинки для измерения напряжений в глазури.

Если обозначить изгибающий момент в середине испытуемой пластинки через M, то кривизна R прямо пропорциональна ему и обратно пропорциональна модулю упругости E и моменту инерции I.

Принимая прогиб пластинки $= f(x)$, получим кривизну $\frac{1}{R} = -\frac{d^2f}{dx^2}$, а отсюда уравнение для линии упругости

$$\frac{d^2f}{dx^2} = \frac{M(x)}{IE}.$$

Полученные значения изгибающих усилий и соответствующих температур наносят на диаграмму, которая показывает напряжение между керамическим черепком и глазурью.

В последнее время Штегер усовершенствовал свой прибор [61]. Измеряемый образец (стержень) помещается в открытую с двух сторон печь на двух концевых подставках. К нижнему свободному концу образца прикреплена призма для полного отражения. На образец направляют под прямым углом пучок света, отражающийся от призмы.

Узкая средняя часть образца покрывается с одной стороны глазурью и нагревается выше температуры деформации. На остывшем образце определяют термическое расширение, вызывающее изгиб стержня. Величина изгиба определяется на шкале по отклонению светового пучка.

Из всех рассмотренных методов измерения напряжений в глазури методы Штегера являются наиболее совершенными.

Методы обнаружения цека

Для более четкого обнаружения цека глазурь обычно прокрашивают спиртовым раствором фуксина или просто чернилами. Однако в случае микроскопических трещин, особенно на цветных глазурях, этот весьма простой и широкодоступный метод становится неэффективным.

Более чувствителен метод люминесцентного анализа. Сущность его состоит в следующем: образец пропитывается люминесцентной жидкостью, т. е. жидкостью, обладающей способностью ярко светиться при облучении ультрафиолетовым светом. Наиболее пригодны для этой цели жидкости с малой вязкостью и малым поверхностным натяжением, например, керосин или нефтяные масла, которые люминесцируют ярким бело-голубым светом. Обычно применяется смесь, состоящая из 16% трансформаторного масла и 84% керосина.

Образцы помещают в корзинку из металлической сетки, которую погружают в сосуд с люминесцирующей жидкостью. После выдержки в течение не менее 10 минут образцы для удаления жидкости с поверхности промывают проточной водой и тщательно вытирают. Сухие образцы погружают на 3—5 минут в высушенный при 100—110° тонкодисперсный порошок (остаток на сите 4900 *отв/см*^{2} не более 5%) из материала, не обладающего способностью люминесцировать, например магнезии, кварца и т. п. Порошок, впитывая в себя из трещин указанную жидкость, рас-

полагается по контуру трещин. Избыток порошка удаляется обдувкой.

Обработанный таким способом образец помещают под источник ультрафиолетового света, которым служит обычная медицинская ртутно-кварцевая лампа ПРК-2, со светофильтром из увиолевого «черного» стекла (пластинка имеет размеры 150 × 150 *мм* при толщине 3—4 *мм*). При облучении ультрафиолетовым светом порошок, расположенный в местах трещин, люминесцирует ярким бело-голубым светом.

Прибор, для улучшения видимости поверхности трещин на образцах, помещают в кабинку, изолированную от внешнего освещения.

Определение качества поверхностей глазурей

Состояние поверхности глазури нас интересует не только с точки зрения белизны и блеска, что особенно существенно для фарфоро-фаянсовой посуды, но пожалуй, не в меньшей степени с точки зрения наличия различных дефектов: микротрещин, посторонних включений.

Определение белизны и блеска глазури. Белизна глазури определяется способностью отражать падающий на ее поверхность свет.

Блеск глазури характеризуется ее показателем преломления. Чем выше показатель преломления глазури, тем больше ее блеск.

Для контроля степени белизны изделий наиболее распространенным прибором является фотометр типа Оствальда. Этот аппарат построен на принципе сравнения света, отраженного одинаково освещенными образцами различной белизны. В качестве стандартного образца для сравнения служит пластинка, приготовленная из химически чистого сернокислого бария, белизна которой принимается за 100%. Испытуемые образцы (плитки) должны иметь те же размеры, что и стандартный образец.

Белизну тел, имеющих слабую окраску (серую), можно определить при помощи фотоэлемента. При этом под белизной подразумевается число, показывающее отношение количества света, отраженного от поверхности испытуемого образца, к количеству света, отраженного от поверхности пластинки сернокислого бария, при условии, что на обе поверхности падает одинаковое количество света. Указанное отношение выражается в процентах.

Сущность определения основывается на том, что при освещении фотоэлемента в цепи его возникает электрический ток, сила которого при подходящем подборе фотоэлемента пропорциональна количеству падающего на фотоэлемент света. Стрелка гальванометра, включенного в цепь фотоэлемента, отклоняется пропорционально силе проходящего тока. Если показания гальванометра для испытуемой пластинки и для сернокислого бария соответственно будут n_2 и n_1, то процент белизны составит:

$$W = \frac{n_2}{n_1} \cdot 100.$$

Прибор для определения белизны, схематически изображенный на рис. 24, состоит из камеры с трубкой для прохождения света. Эталонная и испытуемая пластинки закрепляются поочередно при помощи специальных винтов. Источником света служит лампа L, помещаемая в отдельной камере. Свет, направленный на пластинки под углом в 45°, отражается поверхностью образца O и падает на фотоэлемент T. Отклонения отсчитываются по гальванометру G, включенному в цепь фотоэлемента.

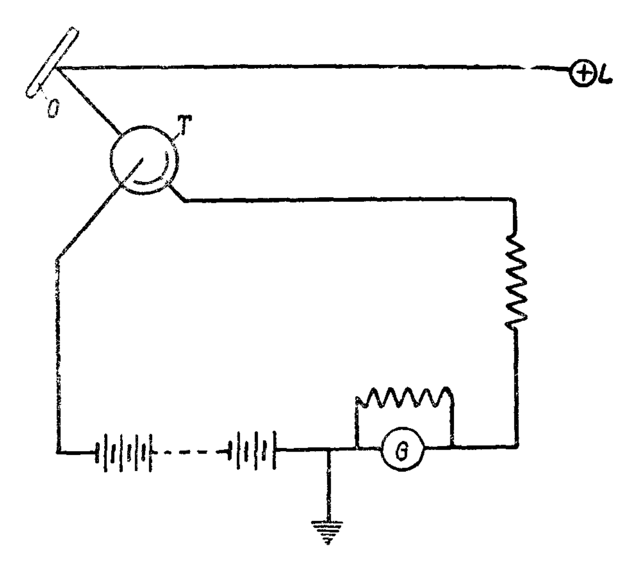


Рис. 24. Схема прибора для определения белизны глазури.

Научно-исследовательский институт строительной керамики рекомендует для измерения белизны и блеска глазури прибор «блескомер».

Блескомер НИИСтройкерамики (рис. 25) состоит из полусферического корпуса *1*, который укреплен на днище *2*, имеющего отверстие для испытуемой поверхности изделия *3*. В корпусе неподвижно закреплен осветитель *4* с лампочкой в 3,5 *в*, снабженный двухлинзовым конденсором и объективом. В тубусе осветителя имеется прорезь для установки фильтров. При измерении блеска (без фильтров) в прорезь вводится планка, равная по толщине обойме фильтра. В верхней части корпуса располо-

жен держатель фотоэлемента 5, укрепленный на вращающемся стержне 6.

Питание лампочки прибора осуществляется от батареи обычного карманного фонаря, вставленной в деревянный футляр с медными контактами и кнопкой для включения осветителя. Постепенное падение напряжения батарейки до известного предела (10—15 делений шкалы индикатора при эталонном измерении) не отражается на результатах замера.

Ввиду малой силы тока, даваемой фотоэлементом прибора, к нему специально изготовлен индикатор, представляющий собой микроамперметр чувствительностью 4—5 микроампер, шкала которого разделена на 90 равных частей.

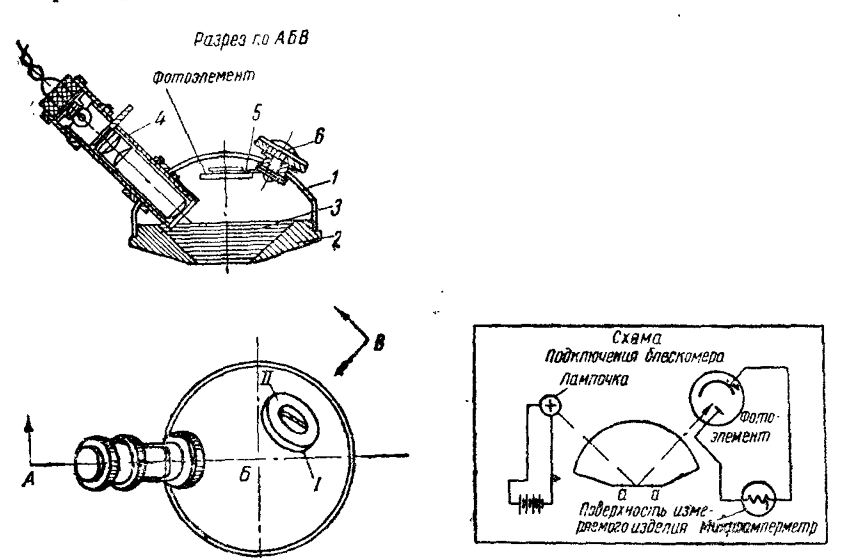


Рис. 25. Схема устройства блескомера.

При измерении белизны поверхности прибор ставится последовательно на баритовый эталон и на плоский участок измеряемого изделия. В обоих случаях отмечаются показания стрелки индикатора. Расчет ведется по формуле:

$$a = \frac{B \cdot 100}{B_0},$$

где: a — белизна изделий в процентах от белизны баритовой пластинки;

B — число делений шкалы индикатора, на которое отклонилась стрелка при измерении поверхности изделия;

B_0 — то же для баритового эталона.

При измерении *блеска* изделия прибор последовательно ставится на эталон блеска (керамическая пластинка, покрытая свинцовой глазурью черного цвета) и на плоский участок изделия, причем в обоих случаях отмечаются показания индикатора в положении I (зеркальная составляющая+диффузное рассеяние) и в положении II (диффузное рассеяние). Расчет в этом случае ведется по формуле:

$$R = \frac{z - d}{z_0} \cdot 100,$$

где: R — блеск поверхности изделия в процентах от эталона;

z и d — показания индикатора при измерении изделия, соответственно в положениях I и II;

z_0 — показания индикатора при измерении эталона в положении I.

В случае измерения белизны изделий с каким-либо цветным оттенком, следует вводить фильтры соответствующего цвета, дающего дополнительную (к белому) окраску. Например, красный фильтр для зеленоватых, синий—для желтоватых и желтый—для голубоватых оттенков глазури.

Определение дефектов на поверхности глазури. Работы Лаборатории химии силикатов Академии наук СССР показали [7], что методы исследования поверхности глазури, основанные на измерении степени ее блеска, не могут считаться достаточно эффективными, так как коэффициенты отражения от глазурованных поверхностей малы, и разница между отдельными видами одинаково окрашенных глазурей находится почти в пределах точности измерения. Установлено, например, что глазури с заметными следами разрушения имеют почти такой же коэффициент отражения, как и глазури на изделиях, не бывших в эксплуатации.

Гораздо более эффективный результат дает оптический метод исследования посеребренной поверхности. Метод этот разработан лабораторией химии силикатов АН СССР. Сущность его состоит в том, что на поверхность глазури предварительно наносится тонкий, порядка 0,1 μ, непрозрачный слой серебра.

Способ серебрения описан в литературе [7].

Тонкий слой серебра весьма четко проявляет структуру лежащей под ним поверхности глазури; очень наглядно выступают все дефекты поверхности: микротрещины, посторонние включения, шероховатости, следы разрядов (для высоковольтных фарфоровых изоляторов) и пр. Структура посеребренной поверхности глазури изучается так же, как и структура металлических поверхностей, с помощью двойного микроскопа Линника, поляризационного микроскопа, микроинтерферометра Линника, а также путем измерения коэффициентов отражения на различных рефлексометрах.

В качестве эталона для получения сравнительной характеристики состояния поверхности глазури может служить посереб-

ренное полированное стекло. Микрорельеф поверхности можно зафиксировать в виде микрофотографии. Для этих целей рекомендуется микроскоп МИМ-3 или более совершенный МИИ-1. При наблюдении объекта в темном поле дефекты поверхности выявляются в виде светлых участков на черном фоне.

Количественную характеристику состояния глазурованной поверхности в отношении наличия шероховатостей (впадин и возвышенностей) можно получить путем исследования посеребренных образцов с помощью микроинтерферометра Линника.

Величина неровности измеряется с точностью 0,03 μ.

Для сравнительной характеристики состояния поверхности весьма удобны рефлексометры Гуревича и Черняева.

При исследовании глазурованной поверхности полезно измерять коэффициент отражения нескольких участков, так как в отдельных случаях поверхность может быть весьма неоднородной.

Очень большую услугу в исследовании микрорельефа глазурованной поверхности может оказать метод п р о ф и л и р о в а н и я. Для этой цели применимы профилографы. Лабораторией химии силикатов АН СССР был применен профилограф ИЗП-5, который дает возможность получить запись микрорельефа поверхности в увеличенном виде (максимальное вертикальное увеличение равно 2000×, горизонтальное — 100×).

Профилируемый образец подводится к ощупывающей игле, которая поднимается или опускается при движении образца в зависимости от характера неровностей.

Прибор фиксирует неровности, высотой от 0,2 μ. Запись профиля осуществляется на осциллографной фотобумаге или на фотопленке. Длина профилируемого участка, в зависимости от горизонтального увеличения, от 1,75 до 7 *мм*. Профилограммы весьма наглядно характеризуют микрорельеф глазурной поверхности. В случае гладкой блестящей поверхности профилограмма представляет собой плавную кривую. При наличии шероховатостей кривая приобретает волнистость, спуски и подъемы на которой соответствуют впадинам и возвышенностям на глазурной поверхности. Количественную характеристику микрорельефа можно получить путем измерения высоты или глубины этих подъемов и впадин, а также путем оценки их частоты на исследуемой поверхности.

Лаборатория химии силикатов АН СССР применила разработанный ею метод для исследования влияния отдельных окислов на качество глазурной поверхности. Установлено, что добавка к белой глазурной шихте для высоковольтного фарфора 5% BaO или ZnO существенно не изменяет качества поверхности. Введение 5% BeO вызывает образование на поверхности глазури кристаллов вторичного происхождения. Введение 5% красителей влияет следующим образом: MnO заметно улучшает микрорельеф глазурной поверхности, Cr_2O_3 практически не изменяет, а

Fe_2O_3 сильно его ухудшает, в последнем случае глазурное покрытие окрашивается в темнокоричневый цвет и приобретает матовую поверхность с металловидными налетами.

В. С. Фадеева и М. Е. Яковлева [45] показали, что в исследовании состояния поверхности глазури может также оказаться вполне эффективным применение электронного микроскопа. Разрешающая способность электронного микроскопа при измерении неровностей поверхности определяется в 0,005—0,006 μ, в то время как профилографом можно измерить выступы и впадины на микрорельефах порядка 0,2 μ и микроинтерферометром 0,03 μ.

Определение твердости глазурей

Определение твердости производится разными методами и приборами. Получаемые при этом результаты принципиально несравнимы между собой и имеют различный физический смысл.

Применительно к стеклу (глазури) рассмотрим следующие методы:

1) метод царапания (склерометрический),
2) метод Кузнецова (затухающих колебаний),
3) метод сошлифовывания (абразивный).

Метод *царапания* сводится, в основном, к нанесению на поверхности испытуемого тела черты посредством более твердого тела. По этому признаку построена шкала Мооса, которая применяется для определения твердости минералов и состоит из 10 групп. Стекло (глазурь) по шкале Мооса имеет твердость порядка 6 (ортоклаз).

Склерометрический метод основан на применении прибора, называемого склерометром. Прибор снабжен алмазным острием, которым под давлением некоторого груза по стеклу (глазури) проводится черта. Измеряется либо толщина черты (при определенной нагрузке), либо определяется нагрузка на острие, необходимая для получения черты определенной толщины. Обычно выбирается черта толщиной в 10 μ.

Метод В. Д. Кузнецова основан на наблюдении затуханий колебаний маятника. Маятник Кузнецова, специально сконструированный для этой цели, схематически изображен на рис. 26.

Рис. 26. Схема маятника Кузнецова.

Маятник *1* снабжен подвесной рамой *2*, опирающейся двумя алмазными остриями *3* (на рисунке изображено только одно) на испытуемый образец *4*, помещенный на кронштейне *5*. Внизу маятник оканчивается стрелкой *6*, против которой имеется дуга с делениями *7*. Платформа *8* служит для помещения различных грузов.

11 Зак. 611

При измерении твердости маятник выводят из положения равновесия и наблюдают по секундомеру время уменьшения амплитуды колебаний на определенную величину.

Метод Кузнецова позволяет также определять относительные величины поверхностной энергии стекла (глазури). При колебаниях маятника острия, опирающиеся на испытуемое стекло, разрушают поверхность; на это разрушение расходуется энергия, которая вызывает затухание колебаний маятника. Чем мягче стекло (глазурь), т. е. чем меньше его поверхностная энергия, тем легче острие проникает вглубь (больше разрушается), тем больше тратится энергии колебаний, тем скорее происходит затухание. Чем тверже стекло (глазурь), тем медленнее уменьшаются амплитуды колебаний. Таким путем можно получить сравнительные величины твердости (поверхностной энергии) различных стекол (глазурей).

Абразивный метод определения твердости основан на определении количества стекла (глазури), сошлифовываемого в единицу времени при определенных условиях.

Определение электрических свойств глазурей

Обычно электрические свойства глазурей отдельно не измеряются, а испытанию подвергаются изоляторы, политые глазурью. Исследование электрических свойств глазури может представлять интерес только для установления ее влияния на электрические свойства изоляторов. Для этого могут быть применены те же методы, что и при исследовании стекла.

Поверхностное сопротивление ρ_s глазури, как отмечалось выше (см. гл. II), определяется, в первую очередь, состоянием поверхности. Отсюда понятно, что поверхностное сопротивление может в значительной степени характеризовать диэлектрические качества глазури и определять сухо- и мокроразрядные характеристики изоляторов.

Измерение поверхностного, как и объемного сопротивления или электропроводности производится при помощи электрометра, питаемого постоянным током. Однако явление поляризации вызывает довольно быстрый спад силы тока, что приводит к искажению значения величины электропроводности стекла (глазури). Один из способов избежать это нежелательное явление состоит в том, что постоянный ток, пропускаемый через электроизмерительную схему, преобразуется в переменный ток определенной частоты. Таким образом, непосредственно через самое стекло (глазурь) течет переменный ток, не вызывающий поляризации электродов.

Метод измерения диэлектрической проницаемости ε сводится к измерению емкостей конденсаторов, что может быть произведено с помощью моста типа Кольрауша, схема которого приведена на рис. 27.

Две ветви моста—конденсаторы. Один из них—магазин емкостей C_a, другой—измеряемый конденсатор C_x, *I*—источник переменного тока определенной частоты, *T*—телефон.

В момент отсутствия тока в диагонали *kd* справедливо соотношение:

$$\frac{C_a}{C_x} = \frac{a}{b}.$$

Измерив емкость конденсатора в воздухе и в той или другой среде, находят диэлектрическую проницаемость последней.

Диэлектрические потери. Для измерения угла потерь изготовляют конденсатор C_x, диэлектриком которого служит исследуемое стекло (глазурь). Этот конденсатор включают в одну из ветвей моста типа Кольрауша (рис. 28). Три другие ветви этого моста—сопротивления R_1, R_2 и r_x. Измерения производят переменным током определенной частоты *f*. Вначале наводят примерный

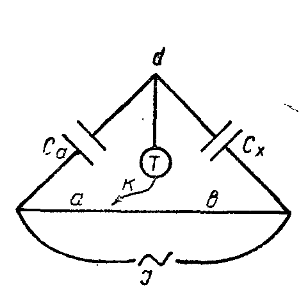


Рис. 27. Схема измерения диэлектрической проницаемости.

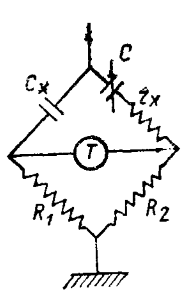


Рис. 28. Схема измерения диэлектрических потерь.

минимум звука в телефоне *T*, варьируя *C* и отношение R_1 и R_2. Затем изменяя r_x, находят отчетливый минимум. При этих условиях справедливо равенство:

$$\operatorname{tg}\delta = \omega C r_x, \quad \text{где } \omega = 2\pi f.$$

Диэлектрическая прочность стекла (глазури) показывает отношение разности потенциалов, при которой пробивается диэлектрик, к толщине диэлектрика и выражается в *кв/см*.

Прочность диэлектрика зависит от формы образца, состояния его поверхности, расположения и формы электродов и скорости нарастания накладываемого потенциала.

Определение диэлектрической прочности производят по измерению напряжения пробоя конденсатора, между обкладками которых заключено исследуемое стекло (глазурь). В случае глазу-

ри, вместо конденсатора применяют шарик из исследуемой глазури с вплавленными в него двумя проволочными электродами.

Более детально методы измерения электрических свойств стекла описаны в соответствующей литературе [18].

Определение химической устойчивости глазурей

Глазурные покрытия на изоляторах подвергаются в процессе эксплуатации действию различных агрессивных агентов, из которых наиболее разрушающее действие оказывают кислоты. Высокая кислотоустойчивость материала является в то же время надежным показателем высокой устойчивости его против действия атмосферных агентов (выветривания). Один из методов определения кислотоустойчивости состоит в следующем: глазурь, измельченная в агатовой ступке, просеивается через сита 64 *отв/см²* и 100 *отв/см²*. Навеска в 100 *г*, взятая из фракции, оставшейся на втором сите, отмытая от пыли и высушенная до постоянного веса при температуре 105°, обрабатывается в фарфоровой чашке смесью из 25 *г* серной кислоты (уд. вес. 1,84), 10 *г* азотной кислоты (уд. вес 1,40) и 65 *мл* воды. Обработка производится при нагревании на песчаной бане до появления густых белых паров серной кислоты. Затем смесь охлаждается, разбавляется 100 *мл* 10%-ной азотной кислоты и снова нагревается до кипения. После охлаждения жидкость из чашки декантируется, а остаток промывается водой до нейтральной реакции. В высушенном до постоянного веса остатке определяется потеря в весе зерен глазури от действия кислот.

Величина кислотоустойчивости K определяется по формуле:

$$K=\frac{G_2}{G_1}\times 100,$$

где: G_1 — первоначальная навеска глазури;
G_2 — вес глазури после обработки в кислотах.

Для испытания свинцовых глазурей, применяемых обычно для покрытия изделий из фаянса или майолики, отбирают фракцию измельченной глазури, которая проходит через сито с 36 *отв/см²* и дает остаток на сите с 64 *отв/см²*. Навеску в 100 *г* тщательно промывают несколько раз водой, а затем спиртом и сушат в сушильном шкафу при 110°. Подготовленную таким образом навеску кипятят в течение 30 мин. в 4%-ном растворе уксусной кислоты и фильтруют. Через фильтрат пропускают струю сероводорода. Количество перешедшего в раствор свинца определяют колориметрически. Для этого берут в пробирку 10 *мл* раствора и добавляют 10 *мл* насыщенной при комнатной температуре свежеприготовленной сероводородной воды. Полученную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора, который

приготовляют растворением 0,1; 0,05; 0,01; 0,001 *г* уксуснокислого свинца в 4%-ной уксусной кислоте.

Следует отметить, что описанный порошкообразный метод испытания химической стойкости имеет преимущество, выражающееся в том, что он дает представление о химической устойчивости самой глазури в массе. Однако в условиях службы воздействию агрессивных агентов подвергается полированная поверхность глазури. Поэтому не менее важны методы испытания поверхности глазурного покрытия. Такие общепринятые (стандартные) методы исследования стекол, эмалей и глазурей основаны на определении потерь в весе, отнесенных к 100 *см²* поверхности при обработке изделий тем или иным реагентом. Пределы допустимых потерь устанавливаются в каждом конкретном случае, в зависимости от природы исследуемого материала и условий службы глазурного покрытия.

Для исследования химической стойкости эмалей в последнее время нашли применение методы, основанные на изменении блеска под влиянием воздействия различных реагентов. Степень разрушения определяется визуально с помощью микроскопа, либо по изменению коэффициента отражения, измеряемого посредством рефлексометра. Как показывают исследования Лаборатории химии силикатов АН СССР [7], эти методы не всегда являются достаточно эффективными, например, для глазурей электротехнического фарфора.

Значительно более эффективным методом, как показывают наблюдения той же лаборатории, является метод химического серебрения поверхности, с последующими исследованиями, принятыми для определения состояния поверхности. Для получения сравнительных результатов подвергаются исследованию образцы глазурного покрытия до и после обработки агрессивными агентами.

В случае воздействия химических реагентов, целиком растворяющих глазурь (например, плавиковая кислота и крепкие растворы щелочей), хорошо применим метод профилирования.

Исследования глазурей с применением микроскопа

Благодаря работам академика Д. С. Белянкина, который положил начало технической петрографии в нашей стране, микроскоп прочно вошел в обиход керамической практики. Исследование строения керамических изделий, выявление их фазового состава не мыслятся без применения петрографического анализа.

В частности, при исследовании глазурей микроскоп может найти применение для определения следующих факторов:

а) выявления степени однородности строения глазурей, наличия в них кристаллических составляющих;

б) исследования состояния поверхности (микрорельефа) глазури;

в) установления природы кристаллов в кристаллических глазурях, при глушении и в случае самопроизвольной кристаллизации прозрачных глазурей, что позволит выявить происхождение этих кристаллов и поможет найти пути к устранению обнаруженного дефекта;

г) установления природы других пороков глазурей, например, налетов, выцветов и пр.;

д) выявления контактно-метаморфического слоя и определения его толщины, являющейся одной из предпосылок сопряженности глазури с черепком;

е) определения равномерности толщины слоя глазурного покрытия, что особенно важно для электротехнической керамики, где неравномерность покрытия сопряжена с неравномерностью распределения омического сопротивления;

ж) определения величины двойного лучепреломления, что лежит в основе оптического метода обнаружения напряжений в глазури;

з) более точного определения тонкости помола глазури и однородности смешивания, что особенно важно в случае совместного помола основных компонентов глазурной шихты и красителей.

Кроме определения перечисленных факторов, петрографический анализ наряду с химическим анализом может оказать услугу в выявлении нарушений сырьевого состава, которые были допущены при приготовлении глазури, а также может быть использован для качественной оценки (контроля) отдельных видов сырьевых материалов, которые применяются в глазурной технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров К. П. Смачивание окиси железа силикатными расплавами. Огнеупоры, № 4, 1951.
2. Азаров К. П. Смачивание твердых фаз силикатными расплавами. Докл. АН СССР, т. 82, 1952.
3. Антонов Л. М., Катульский В. К. и Чирвинский М. П. Горные богатства Кольских тундр. № 1, 1935.
4. Аппен А. А. Поверхностное натяжение расплавленных стекол. Тр. Гос. Опт. Ин-та, т. 8, № 110, 1938.
5. Аппен А. А. О состоянии и свойствах окиси алюминия и двуокиси титана в силикатных стеклах. Журн. прикл. химии, т. 26, № 1, 1953.
6. Барзаковский В. П. Влияние состава глазури высоковольтного фарфора на ее микроструктуру и кристаллизационную способность. Журн. прикл. химии, т. 19, № 8, 1946.
7. Барзаковский В. П. и Дуброво С. К. Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора. Изд. АН СССР, 1953.
8. Блюмен Л. М. Применение тяжелого шпата для введения в стекло BaO. «Стекольная промышленность», № 11, 1938.
9. Блюмен Л. М. Бессвинцовая легкоплавкая глазурь для облицовочных материалов. «Строительные материалы». № 10—11, 1938.
10. Блюмен Л. М. Расстекловывание глазури. «Строительные материалы», № 12, 1938.
11. Блюмен Л. М. Прикладная физико-химия силикатов. Госхимиздат, Л., 1939.
12. Блюмен Л. М. О приложимости коэффициента термического сопротивления к расчету глазурей и эмалей. «Керамика», № 2, 1939.
13. Блюмен Л. М. Молочное накладное стекло на базе апатита. «Стекольная промышленность», № 6, 1939.
14. Блюмен Л. М. О физико-химических процессах, протекающих в контактно-метаморфической зоне. Изв. АН Турк. ССР, № 3, 1953.
15. Блюмен Л. М. Влияние глазурного покрытия на механическую прочность и термическую стойкость керамических изделий. «Стекло и керамика», № 8, 1953.
16. Блюмберг Б. Я. Введение в физическую химию стекла. Госхимиздат, Л., 1940.

16а. Богородицкий Н. П. и Фридберг И. Д. Высокочастотные неорганические диэлектрики. Изд. «Сов. Радио», 1948.

17. Будников П. П. Керамическая технология. ч. II, Харьков-Киев, 1933.

17а. Будников П. П., Бережной А. С. Реакции в твердых фазах. М., 1949.

17б. Булавин И. А. Производство метлахских и облицовочных керамических плиток, М.—Л., Стройиздат, 1940.

18. Варгин В. В., Евстропьев К. С. и др. Физико-химические свойства стекла и их зависимость от его состава, Л., 1937.
19. Варгин В. В. Производство цветного стекла. Л., Гизлегпром, 1940.
20. Галкин П. И. Легкоплавкие бессвинцовые и малосвинцовые глазури. М., 1943.
21. Гехт Г. Керамика. Пер. под ред. Л. Н. Муравьева, Л.—М:, Химиздат, 1938.
22. Гребенщиков И. В. Химические реакции на поверхности силикатов. Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 1, 1937.
23. Дуброво С. К. Химическая устойчивость полевых шпатов в растворах кислот. Журн. общ. химии, т. 20, № 1, 1950.
24. Дудавский И. Е. Применение современных физико-химических данных в структуре жидкостей к технологии динасовых огнеупоров. «Огнеупоры», № 7, 1948.
25. Егоров А. Н., Терещенко Г. К. и Филинцев Г. П. Виды брака в фарфоро-фаянсовом производстве. 1938.
26. Ефремов Г. Л. и Кириллова Т. Я. Бесполевошпатная глазурь короткого интервала плавления. «Стекло и керамика», № 1, 1952.
27. Иоффе А. Ф. Физика кристаллов, Госиздат, 1929.
28. Зальманг Г. Физические и химические основы керамики. Пер. под ред. Д. С. Белянкина, Химтеорет, 1935.
29. Кефели А. А. Окраска стекла соединениями кобальта. Докл. АН СССР. т. 57, № 1, 1947.
30. Китайгородский И. И. Влияние окиси магния на кристаллизацию стекла, 1928.
31. Китайгородский И. И. и Ланде Л. С. Окись алюминия в стекле и ее влияние на химическую стойкость. Сб. Влияние химич. состава на некоторые физико-химические свойства стекла, № 27, 1934.
32. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. Промстройиздат, 1951.
33. Куртц Л. Ю. О влиянии глазури на механическую прочность фарфора. Труды ГИКИ, № 18, 1947.
34. Леман Г. К., Эндельи И. Гельбригге. Зависимость между составом и текучестью фаянсовых глазурей. «Стекольная и керамическая промышленность». № 10, 1947.
35. Носова З. А. Влияние отдельных окислов в полевошпатных глазурях на их технические качества. Труды «НИИСтройкерамика», № IV, 1950.
36. Носова З. А. и Яковлева М. Е. Легкоплавкие глухие глазури. Докл. АН СССР, т. 91, № 1, 1953.
37. Носова З. А. и Яковлева М. Е. Глухие глазури для санитарно-технических изделий. «Стекло и керамика», № 3, 1953.
38. Орлов Е. И. Глазури, эмали, керамические краски и массы. М.—Л., ч. II, 1937.
39. Пономарев И. Ф. Сб. Строение стекла, под. ред. М. А. Безбородова, Госхимтехиздат, 1933.
40. Сагалатов В. В. К вопросу о замене свинцовых глазурей бессвинцовыми, Киев, 1940.
41. Сканави Г. И. Физика диэлектриков, Гостехиздат, Москва, 1949.
42. Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского Гос. Универ., 1949.
43. Соломин Н. В. Некоторые свойства стекол в системе Li_2O — Na_2O—B_2O_3. Журн. Технической физики, т. 8, № 6, 1938.
44. Туманов С. Г. Получение кобальтовых голубых и хромовых розовых минеральных красителей шпинельного типа. Докл. АН СССР, т. 57, № 1, 1947.
45. Фадеева В. С. и Яковлева М. Е. Исследование глухих циркониевых глазурей с помощью электронного микроскопа. Докл. АН СССР, т. 81, № 4, 1951.
46. Федотьев К. М. Водные бораты. Труды Ин-та геолог. наук АН СССР. Петрографическая серия, вып. 120, № 35, 1949.

47. Черняк М. Г. Сб. Влияние химического состава на некоторые свойства стекла, 1934.
48. Шерман Я. И. Методы контроля в тонкой керамике. Промстройиздат, 1948.
49. Штейнберг Ю. Г. и Романчук Л. В. Бессвинцовая стронциевая глазурь для хозяйственного фаянса. «Стекло и керамика», № 1, 1952.
50. Штуккерт Л. Производство эмали. Пер. под ред. В. В. Варгина, 1935.
51. Юрчак И. Я. и Глушанок З. И. Влияние глазурного слоя на термическую стойкость фарфоровых изделий. Керамический сборник, № 4, 1939.
52. Юрчак И. Я. и Шейнина М. Е. Труды ГИКИ, вып. 21, 1948.
53. L'Industrie ceramique, XII, 1950.
54. Hall F. P. The Influence of Chemical composition on the physical proprieties of glazes. Journ. Amer. ceram. Soc. v. 13, 182, 1930.
55. Ceramic Industry № 2, 43—44, 1939.
56. Gerold E. Einfluss der Glasur auf einige physikalische Eigenschaften von Porzellan. Keram. Rund. B. 33, 188—190, 1925.
57. Forrest I. The electrical proprieties of semiconducting ceramic glaze Bull. Soc. Belge des Electrisciences. V. 66. № 3, 129—133, 1950.
58. Thomas E., M. Tittle a E. Miler. Study of glaze generation and its effect of qlaze fit. Journ. Amer cer. Soc. v. 28, № 2, 10, 1945.
59. Schwabe N. u Z. S'yska. Studie über dei Beeinflussung der Glasurspannung durch verschiedene Flussmittel. Sprechsaal, B. 71, № 40, 487, 1938.
60. Neibauer F. Über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Glasuren und der Spannung Zwischen Glasur und Scherben auf einige physicalische Eigenschaften von Hartporzellan. Sprechsaal. B. 75, №№ 39/40, 41/42, 43/44, 45/46, 47/48, 1942.
61. Journ. Amer. ceram. Soc. № 1, 84—86, 1946.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Глава I. Глазурь как стеклообразное вещество 5
1. Введение 5
2. Основные начала теории растворов и сплавов 6
3. Плавление однородного кристаллического соединения и стеклообразного вещества 7
4. Кристаллизация стекла (глазури) 9
5. Влияние отдельных компонентов на кристаллизацию стекла (глазури) 11

Глава II. Физические и химические свойства глазурей 13
1. Вязкость и поверхностное натяжение 13
2. Правило аддитивности (слагаемости) 17
3. Термические свойства 20
4. Механические свойства 24
5. Электрические свойства 26
6. Химическая устойчивость 31

Глава III. Окраска и глушение стекла (глазури) 35
1. Теория окрашивания стекла (глазури) 35
2. Физико-химические процессы, протекающие при окрашивании стекла (глазури) 36
3. Молекулярные и дисперсоидные красители 38
4. Красители шпинелевого типа 42
5. Глушение стекла (глазури) 44

Глава IV. Напряжения в глазурном слое и влияние глазури на механическую прочность и термическую стойкость керамических изделий 49
1. Напряжения в глазурном слое 49
2. Влияние глазурного покрытия на механическую прочность и термическую стойкость керамических изделий 65

Глава V. Сырьевые материалы 75
1. Главные сырьевые материалы 75
2. Вспомогательные материалы 86

Глава VI. Классификация, методы расчета, приготовление и нанесение глазурей 93
1. Классификация глазурей 93
2. Основные требования к глазурям для керамических изделий 95
3. Методы расчета состава глазурей 97
4. Приготовление и нанесение глазури 99

Глава VII. Типовые глазури для различных керамических изделий 102
и их главные характеристики 102
1. Глазури для фарфора и электрокерамики 102

2. Глазури для санитарно-строительных изделий (однократного обжига) 109
3. Глазури для строительных и кислотоупорных изделий из каменного товара 112
4. Фаянсовые глазури для двухкратного обжига (легкоплавкие) 117
5. Глазури для строительной керамики 123
6. Легкоплавкие глазури 125

Глава VIII. Пороки глазурей, их происхождение, методы предупреждения и устранения 128
1. Цек 129
2. Натеки и сухость 136
3. Сборка (свертывание) глазури и наколы 137
4. Прыщ, пузырь и вспучивание (вскипание) глазури 140
5. Кристаллизация, матовость и запарка 142
6. Прочие дефекты глазури 144

Глава IX. Технический контроль 146
1. Методы контроля производства глазурей 146
2. Методы исследования свойств глазурей 147

Литература 167